

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-343826

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number : 11-182535

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : ICHIHARA KATSUTARO

ASHIDA SUMIO

YUZUSU KEIICHIRO

NAGASE TOSHIHIKO

NAKAMURA NAOMASA

(30)Priority

Priority number : 10181156  
11088010

Priority date : 26.06.1998  
30.03.1999

Priority country : JP

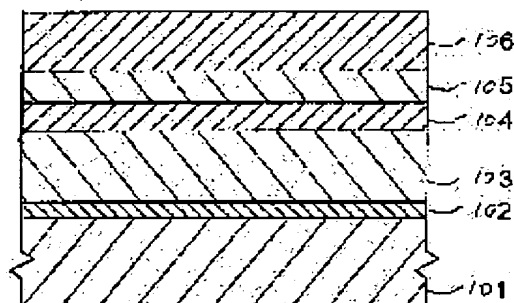
JP

## (54) PHASE CHANGE RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURE, AND MANUFACTURING DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a medium of a structure in which the reflectance of non-crystalline marks is higher than the reflectance of crystallized sections by forming the initial state of a recording layer into the non-crystalline state and containing fine crystal cores of specified particle diameter therein.

**SOLUTION:** A phase change recording medium is constituted of a disk base 101, a translucent layer 102, a lower interference layer 103, a recording layer 104, an upper interference layer 105 and a reflection layer 106. The phase change recording medium is provided with a first recording layer for phase changing reversibly between the non-crystalline state and crystals and changing the optical characteristics. Non-crystalline sections are formed by emitting recording light, and the non-crystalline sections are formed by containing fine crystal cores of 0.5 nm-4 nm particle diameters. Thus the record transfer rate of the phase change recording medium is improved to reduce the manufacturing cost for the medium, expand remarkably the freedom degree of selection of structures, particularly realize the medium of the structure of  $R_c$  (reflectance of crystalline sections) <  $R_a$  (reflectance of non-crystalline marks).



## LEGAL STATUS



6 2 0 0 0 0 7 9 0 0 0 0 3 4 3 8 2 6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-343826

(P2000-343826A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1	G 1 1 B 7/24	5 1 1 5 D 0 2 9
7/26		7/26	5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願平11-182535

(22) 出願日 平成11年6月28日 (1999. 6. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平10-181156

(32) 優先日 平成10年6月26日 (1998. 6. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-88010

(32) 優先日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 市原 勝太郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 芦田 純生

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

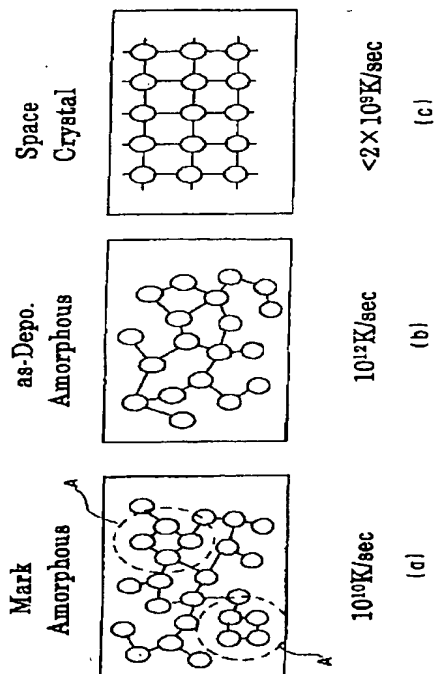
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化記録媒体、その製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【課題】 相変化記録媒体の記録転送速度を向上させ、媒体の製造コストを低減し、媒体の構造の選択の自由度を飛躍的に広げて特に  $R_c < R_a$  構造の媒体を実現し、さらに記憶容量を増大することを目的とする。

【解決手段】 スパッタ直後の初期状態が非晶質状態の媒体にあっては、独特の近距離秩序を有する構造とする。また、結晶化させた時に、結晶粒の粒径に対する個数の分布が複数の極大を有する媒体を提供する。さらに、レーザビームによる記録を実施した場合に、トラック間に非晶質状態のバンド部が形成される。また、記録層の熱伝導率は独特の範囲にあり、また、 $K_r$  または  $X_e$  を特定の範囲で含有する。さらに、複数の記録層を有する片面2層構造の媒体にあっては、上述したいずれかの特徴を少なくともひとつの記録層が有する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する第 1 の記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は記録前の状態が非晶質状態であり且つ 0.5 nm 以上 4 nm 以下の粒径の微細結晶核を含有することを特徴とする相変化記録媒体。

【請求項 2】 光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する第 1 の記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層の前記結晶状態において、前記記録層を構成する結晶粒の粒径に対する個数の分布が少なくとも 2 つの異なる粒径でそれぞれ極大値を有することを特徴とする相変化記録媒体。

【請求項 3】 前記少なくとも 2 つの異なる極大値のうちの第 1 の極大値の粒径は 4 nm よりも大きく且つ 20 nm 以下であり、前記少なくとも 2 つの異なる極大値のうちの第 2 の極大値の粒径は 20 nm よりも大きく且つ 100 nm 以下であって、前記第 1 の極大値を中心とする分布に属する結晶粒と前記第 2 の極大値を中心とする分布に属する結晶粒との和が、前記結晶部の全体の結晶粒の 75% 以上を占有することを特徴とする請求項 2 記載の相変化光記録媒体。

【請求項 4】 光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は記録前の状態が非晶質状態であり且つ熱伝導率が 0.8 W/mK 以上、6 W/mK 以下であることを特徴とする相変化記録媒体。

【請求項 5】 光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は、Kr と Xe の少なくともいずれかを 0.2 原子% 以上 10 原子% 以下の割合で含有することを特徴とする相変化記録媒体。

【請求項 6】 光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は、トラックピッチよりも  $e^{-2}$  径の大きなスポットサイズを有する記録光を照射した後に、トラック間に非晶質状態のバンド部を有することを特徴とする相変化記録媒体。

【請求項 7】 前記第 1 の記録層は、消去光を照射することによって結晶部を生じ、前記結晶部を構成する結晶粒の粒径に対する個数の分布が少なくとも 2 つの異なる粒径でそれぞれ極大値を有することを特徴とする請求項 1、4、5 及び 6 のいずれか 1 つに記載の相変化記録媒体。

【請求項 8】 前記少なくとも 2 つの異なる極大値のうち

2

の第 1 の極大値の粒径は 4 nm よりも大きく且つ 20 nm 以下であり、

前記少なくとも 2 つの異なる極大値のうちの第 2 の極大値の粒径は 20 nm よりも大きく且つ 100 nm 以下であり、

前記第 1 の極大値を中心とする分布に属する結晶粒と前記第 2 の極大値を中心とする分布に属する結晶粒との和が、前記結晶部の全体の結晶粒の 75% 以上を占有することを特徴とする請求項 7 記載の相変化光記録媒体。

【請求項 9】 前記第 1 の記録層は、記録光を照射することによって非晶質部を生じ、前記非晶質部は 0.5 nm 以上 4 nm 以下の粒径の微細結晶核を含有することを特徴とする請求項 2～6 のいずれか 1 つに記載の相変化記録媒体。

【請求項 10】 光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する第 2 の記録層と、前記第 1 の記録層と前記第 2 の記録層との間に設けられた分離層と、をさらに備えたことを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載の相変化記録媒体。

【請求項 11】 基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記記録膜をスパッタリングにより堆積する際に、ターゲットに印加する直流電圧  $V_{dc}$  とターゲット構成元素のスパッタ閾値電圧  $V_{th}$  との関係を  $V_{th} < V_{dc} \leq 1.0 V_{th}$  とすることを特徴とする相変化記録媒体の製造方法。

【請求項 12】 前記スパッタリングの際に前記ターゲットの付近に生成される負グロープラズマ中のイオン密度  $N_i$  が、 $N_i > 10^{11} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$  なる範囲にあることを特徴とする請求項 11 記載の相変化記録媒体の製造方法。

【請求項 13】 基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記基板上に前記記録膜を堆積している間または前記基板上に前記記録膜を堆積した後に、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温することにより、前記記録膜中に結晶核を生成させることを特徴とする相変化記録媒体の製造方法。

【請求項 14】 前記昇温を赤外線ランプ加熱により行うことを特徴とする請求項 13 記載の相変化記録媒体記録媒体の製造方法。

【請求項 15】 前記赤外線ランプにより照射される光に対して実質的に吸収を有しない材料により前記基板を支持しつつ、前記昇温を行うことを特徴とする請求項 14 記載の相変化記録媒体の製造方法。

【請求項 16】 光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第 1 記録層部と、この第 1 記録層部上に形成された分離層と、この分離層上に形成されか

3

つ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層部とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、

前記第1記録層部の初期結晶化と前記第2記録層の初期結晶化とをほぼ同時に行うことを特徴とする相変化記録媒体の製造方法。

【請求項17】前記初期結晶化は初期結晶化用光ビームを照射することによって行い、前記第1記録層部に照射する前記初期結晶化用光ビームの一部を前記第2記録層部の初期結晶化に用いることを特徴とする請求項16記載の相変化記録媒体の製造方法。

【請求項18】第1基板上に前記第1記録層部を堆積する工程と、

第2基板上に前記第2記録層部を堆積する工程と、前記初期結晶化工程の後で前記第1及び第2記録層部を堆積した側の前記第1及び第2基板を分離層を介して貼り合わせる工程と、

をさらに備えたことを特徴とする請求項16記載の相変化記録媒体の製造方法。

【請求項19】基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板上に前記記録膜をスパッタリングにより堆積するためのターゲットと、

前記ターゲットに電力を印加して負グロープラズマを生成するための電源と、

前記負グロープラズマの密度を高めるために設けられたプラズマ密度増加手段と、

を備えたことを特徴とする相変化記録媒体の製造装置。

【請求項20】基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板上に前記記録膜を堆積している間または前記基板上に前記記録膜を堆積した後に、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温することにより前記記録膜中に結晶核を生成させる加熱手段を備えたことを特徴とする相変化記録媒体の製造装置。

【請求項21】前記加熱手段は赤外線ランプ加熱を用いたものであることを特徴とする請求項20記載の製造装置。

【請求項22】前記基板を支持する基板ホルダをさらに備え、

前記基板ホルダの前記基板との接触部は、前記赤外線ランプ加熱により照射されるランプ光に対して実質的に吸収を有しない材料により構成されていることを特徴とする請求項21記載の相変化記録媒体の製造装置。

【請求項23】光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層部が堆積された第1基板を保持する第1保持部と、

光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層部が堆積された第2基板を保持する第

4

2保持部と、

前記第1及び第2記録層部を初期結晶化する初期結晶化用光ビームを照射する光照射部と、

前記第1記録層部を通過した前記初期結晶化用光ビームを前記第2記録層部に集光照射する光学系と、

を備えたことを特徴とする相変化記録媒体の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、相変化記録媒体、その製造方法及び製造装置に関し、より詳しくは、光ビームを照射して情報の記録・再生を行う相変化型の光記録層を有する光記録媒体であって、記録層の堆積後に結晶化させるための初期結晶化工程が不要な相変化記録媒体、その製造方法及び製造装置、並びに相変化記録媒体の記録方法と記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】光ビームを照射して情報の記録・再生を行う相変化型の光記録媒体は、大容量性、高速アクセス性、媒体可搬性を兼備する他、競合する光磁気媒体に比較して、再生原理がCDと同じ反射率変化形なのでCD互換ドライブが安価に提供出来る、信号品質が優れているので高密度化し易い、1ビームオーバーライトが容易なので記録データ転送速度が速い、等の利点を有している。

【0003】相変化記録媒体は、記録マークを形成することにより情報の記録を行い、この記録マークを消去することにより情報の消去を行うことができる。記録マークの形成は、記録レベルの光照射により記録層を溶融してランダムな状態にし、記録層の結晶化時間よりも短い時間内に冷却してランダムな状態を室温にクエンチして非晶質の記録マークを形成することにより行う。一方、記録マークの消去は、消去レベルの光照射で記録層をその融点未満且つ結晶化温度以上の温度に昇温し、この昇温時間を記録層の結晶化時間よりも長く保持することによって結晶化させることにより行う。また、情報の再生は、結晶と非晶質との反射率の違いを利用して行われる。

【0004】相変化記録媒体は、記録前の状態が非晶質か結晶かに関わらず記録が成立するので、1ビームでオーバーライトが出来るという利点を有する。

【0005】相変化記録媒体の具体例としては、光ディスクを挙げることができる。光ディスクの構造は、代表的には、ヘッダー部がプリフォーマット化され、データ部がプリグループ化されたポリカーボネイト基板上に、下側誘電体層、記録層、上側誘電体層、反射層を順次積層した構造（4層構造）を有する。さらに、反射層の上には接着層を介して対向基板を貼合わせるか、レーベルを貼り付ける。

【0006】記録層としては、カルコゲン系の金属化合物、例えばGeSbTe、AgInSbTe、InSb

50

TeやそれらにCr、V、N等を適宜微量添加した薄膜が用いられる。

【0007】誘電体層と反射層は、記録層の酸化防止、積算オーバーライトによる劣化の防止、記録時の熱応答の調整、再生時の光学的エンハンス等の役割りを担っている。特に、光学的エンハンスメント効果に関しては、下側誘電体層は基板と記録層の間での多重干渉効果、上側誘電体層は記録層と反射層と間での多重干渉効果により、記録層単層の反射率変化量を増加させ、信号品質を向上させることができる。

【0008】以上説明したような相変化記録媒体は、CD-RW (compact disc-rewritable)、DVD-RAM (digital versatile disc-random access memory)などを始めとする各種の情報記録システムにおいて応用され、今後大容量化、データ転送速度の高速化、低価格化などが望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者は、独自の検討を続けた結果、このような相変化記録媒体には、未だ解決すべき種々の課題があることを認識した。これらの課題について以下に列挙する。

【0010】(転送速度向上技術の課題) 先ず、転送速度に関する従来技術の問題について説明する。データ転送速度の高速化に対する要求は、他の記録媒体と同様に高い。しかし、相変化記録媒体においては、記録時のデータ転送速度を向上するためには、記録層の結晶化時間を短縮する必要がある。何故ならば、データ転送速度の高速化は、光スポットの通過時間の短縮化を意味するからである。従来、結晶化時間を短縮する手段としては、記録層に記録層を構成する主要元素以外の元素を微量添加する、記録層の下地に結晶化制御用のシード層を設ける、等の提案が為されている。しかし、結晶化時間短縮の効果は不十分で、相変化記録媒体のデータ転送速度は数10Mbps (mega bit per second) 以下に制約されている。

【0011】(製造コスト低減に対する課題) 相変化記録媒体の従来の典型的な製造工程は、

- (1) 原盤のマスタリングプロセス
- (2) スタンパ作成プロセス
- (3) インジェクションによる基板の形成プロセス
- (4) スパッタによる膜付けプロセス
- (5) (必要に応じて貼り合せプロセス)
- (6) 初期結晶化プロセス
- (7) ベリファイプロセス

という流れに従っていた。

【0012】この一連のプロセスの中で「(6) 初期結晶化プロセス」とは、アズデポ (as-depo.: 堆積したままの状態) の相変化記録層をディスク全面に亘って結晶化する工程である。この工程を設ける理由は、アズデポの非晶質状態の記録層は、光記録により形成する非晶質

マークとは異なり、記録化に要する時間が非常に長いからである。このため、従来の相変化記録媒体は、アズデポのままで用いられることはなく、初期結晶化工程により記録層を結晶化する必要があった。

【0013】例えば、光ディスクを例に挙げると、「初期結晶化工程」は、ディスク半径方向に長い楕円状のレーザビームを高パワーで照射しながらディスクを比較的低速で回転させ、さらに楕円ビームの長軸よりも短い送りピッチでビームを半径方向に送ることにより、徐々に記録層をアニールして結晶化する方式を採用している。初期化に要する時間は、ディスク径、初期化時の線速度、送りピッチに依存するが、フォーカシング時間も含めると最低でも数分間を要し、甚だ生産性が悪い。現実の製造ラインは、ディスク1枚当りのタクトが数秒になるように設計するので、初期化装置を数10台並べて実施する必要がある、装置コストがかさみ、装置設置面積も必要とされ、装置保守も必要であり、記録媒体の生産性が低く、製造コストが高くなるという課題があった。

【0014】(記録媒体の構造の選択の自由度に対する課題) 従来の相変化記録媒体が有するもうひとつの課題は、媒体の構造の選択の自由度が制限されることである。すなわち、従来の多くの相変化記録媒体は、Rc (結晶部の光反射率)の方がRa (非晶質の記録マークの光反射率)よりも高く設定されているが、これは、前述したように初期結晶化工程が必要であったことに起因している。

【0015】すなわち、媒体の初期状態が結晶である場合には、RcをRaよりも高く設定することによって、記録前の反射率が高く、アドレス部、及びデータ部の初期状態の反射率が高く、ヘッダ信号やサーボ信号の品質が向上してサーボの安定性が良好である。

【0016】但し、媒体の初期状態が結晶であるという制約を無くせば、各層の膜厚や材料の選択によって非晶質マークの反射率(Ra)を結晶部の反射率(Rc)よりも高くも低くも自由に設計することが可能となる。

【0017】しかし、従来の相変化記録媒体は、Rcが高い為に、結晶状態の吸収率(Ac)はそれほど高くすることが出来ず記録感度が悪い、マーク長記録に必須とされる吸収率調整がしにくい、初期化プロセスが必須なので製造プロセスコスト的には不利である、等の問題を有していた。ここで「吸収率調整」とは、結晶状態の吸収率Acを非晶質状態の吸収率(Aa)よりも高く設定する事であり、溶融潜熱を考慮した場合に溶融時の膜温度を結晶部と非晶質部で等しくする、即ちオーバーライトジッタを低減する為の手段である。

【0018】Rc>Raとされた、いわゆるHigh to Low構造(以下、HtoL構造と略記する)の媒体では、少なくとも記録層以外に光吸収層が無く、かつ全反射形の膜構造では自動的にAc<Aaとなり吸収率調整が出来ない。Rc>RaのHtoL媒体において吸収率調整を

実施する方法としては、反射膜を半透明化（極薄膜化）する、記録層と反射層との間に光吸収層を設ける、などの方法も考えられる。しかし、これらの方法によっても、吸収率の比  $A_c/A_a$  は高々 1.2 程度であり、さらなる吸収率調整が必要とされる高線速動作には向かないという問題があった。

【0019】これに対して、 $R_c$  が  $R_a$  よりも低く調整されている  $L_t o H$  (Low to High) 媒体は、記録感度が高い、吸収率調整がし易いといった特長を有し、次世代の光ディスクの主流として期待される。特に、前記した 4 層膜構造の基板と下側誘電体層との間に薄い金属からなる半透明膜を配した五層膜構造の媒体では、上下の干渉膜厚を適切に選ぶと  $A_c/A_a$  を 1.5 以上に設計出来るので、結晶部の記録感度が高いことも合わせて高線速動作に好適である。

【0020】しかしながら、このような  $L_t o H$  媒体においても、 $A_c/A_a$  を高く設定するほど、また、再生  $CNR$  を高く設定するほど  $R_c$  が低下するので、 $R_c > R_a$  の媒体と同様に初期結晶化工程に供してしまうとアドレス部が読取りにくくなる、記録前の状態でのデータ部のサーボ信号が読取りにくくなる、という問題があった。

【0021】（大容量化に対する課題）相変化媒体の記録密度を向上する技術としては、光源の短波長化、対物レンズの  $NA$  の増大、超解像薄膜の付与などが挙げられる。これに対して、記録密度の向上を図らずに記憶容量を向上させる手段として提案されているのが、片面二層化である。片面二層は同一の光ビーム入射面側から、数  $10 \mu m$  程度離れて配置された 2 層の記録層を光ビームの焦点位置を調整するだけで記録再生するもので、ディスクを裏返す必要が無い場合、ユーザから見た場合には、ほぼ倍の記録密度を有する片面単層ディスクと同等の性能を持つといえる。再生専用の DVD では通称 DVD-9 で知られる片面二層ディスクが知られているが、書換え形では、記録層 1 層分の透過率が不十分のため、光ビーム入射側に対して奥に配置される記録層へ十分に光が届かず記録再生が困難と考えられてきた。

【0022】しかしながら、ISOM (International Symposium on Optical Memory) '98, Technical Digest, pp. 144-145 (Th-N-05) に開示されている様に、書換え形の相変化媒体においても、片面二層化が可能なが示唆された。この技術のポイントは、光ビームの入射側から第 1 記録層部、第 2 記録層部とした時に、奥側に配置される第 2 記録層部へ十分に光が透過するように、第 1 記録層部の透過率を 50% 程度と高めた点、第 1 記録層部と第 2 記録層部からのサーボ信号、再生信号のバランスを取るために第 2 記録層部の反射率を高く、すなわち透過率を低く設定した点、オーバーライトジッタを低減するために第 1 記録層部、第 2 記録層部共に、結晶部の吸収率  $A_c$  を非晶質部の吸収率  $A_a$  よりも

高く設定した点である。

【0023】上記した設定を満足させるため、第 1 記録層部は結晶部反射率  $R_c$  が非晶質部反射率  $R_a$  よりも高い、いわゆる High to Low 構造（以下、 $H_t o L$  構造と略記する）で反射膜の無い 3 層構成、第 2 記録層部は結晶部反射率  $R_c$  が非晶質部反射率  $R_a$  よりも低い  $L_t o H$  構造の下側に薄い  $Au$  半透明膜、上側に薄い  $Al-Cr$  反射膜を有する 5 層構成を採用している。

【0024】この構成では、光ビーム入射側から見た時の各記録層部の反射率は、第 1 記録層部が結晶部に対して 9%、非晶質部に対して 2%、第 2 記録層部が結晶部に対して 3% 程度、非晶質部に対して 9% 程度となる。従って、この片面二層相変化媒体を従来の製造工程に従って初期結晶化した場合には、アドレス部とデータ部の初期反射率は第 1 記録層で 9%、第 2 記録層では 3% 程度となり、例えば片面単層の DVD-RAM 規格の 15% - 25% に比べてかなり低い。第 1 記録層の初期反射率程度であれば、再生パワーを上昇させればアドレス信号再生、データ部のサーボ信号再生が何とか可能ではあるが、第 2 記録層部の反射率は低すぎてこのままではアドレス信号、サーボ信号共に再生が困難となる。

【0025】また、前記した書換え形に限定されず、片面二層媒体に共通する課題として初期結晶化工程の煩雑性を挙げることができる。すなわち、第 1 記録層部、第 2 記録層部をそれぞれ初期結晶化すると、2 倍の工程を要するので生産性、製造コストに支障をきたす事になる。

【0026】本発明は、係る種々の課題の認識に基づいてなされたものである。すなわち、その主たる目的は、相変化記録媒体の記録転送速度を向上させ、媒体の製造コストを低減し、媒体の構造の選択の自由度を飛躍的に広げて特に  $R_c < R_a$  構造の媒体を実現し、さらに記憶容量を増大することにある。

【0027】さらに具体的には、記録層の結晶化に要する時間を短縮し、データ転送速度を向上することであり、アズデポ非晶質に高速結晶化性能を付与することにより、初期結晶化工程を無くして製造コストを低減することであり、さらに、 $R_c < R_a$  の媒体をアズデポの非晶質状態から使用可能として、媒体の構造の選択範囲を広げることであり、片面二層媒体の反射率を向上させて記憶容量の増加を実現させることにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の相変化記録媒体は、光照射によって、非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する第 1 の記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は記録前の状態、すなわち記録レベルの光を照射して記録マークを形成する前の初期状態が非晶質状態にあり、且つ 0.5 nm 以上 4 nm 以下の粒径の微細結晶核を含有することを特徴とする。

【0029】または、本発明の相変化記録媒体は、光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する第1の記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層の前記結晶状態において、前記記録層を構成する結晶粒の粒径に対する個数の分布が少なくとも2つの異なる粒径でそれぞれ極大値を有することを特徴とする。

【0030】ここで、前記少なくとも2つの異なる極大値のうちの第1の極大値の粒径は4nmよりも大きく且つ20nm以下であり、前記少なくとも2つの異なる極大値のうちの第2の極大値の粒径は20nmよりも大きく且つ100nm以下であって、前記第1の極大値を中心とする分布に属する結晶粒と前記第2の極大値を中心とする分布に属する結晶粒との和が、前記結晶部の全体の結晶粒の75%以上を占有することを特徴とする。

【0031】または、本発明の相変化記録媒体は、光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は記録前の状態が非晶質状態であり且つ熱伝導率が0.8W/mK以上、6W/mK以下であることを特徴とする。

【0032】または、本発明の相変化記録媒体は、光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は、KrとXeの少なくともいずれかを0.2原子%以上10原子%以下の割合で含有することを特徴とする。

【0033】または、本発明の相変化記録媒体は、光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する記録層を備えた相変化記録媒体であって、前記記録層は、トラックピッチよりも $e^{-2}$ 径の大きなスポットサイズを有する記録光を照射した後に、トラック間に非晶質状態のバンド部を有することを特徴とする。

【0034】ここで、前記第1の記録層は、消去光を照射することによって結晶部を生じ、前記結晶部を構成する結晶粒の粒径に対する個数の分布が少なくとも2つの異なる粒径でそれぞれ極大値を有することを特徴とする。

【0035】さらに、前記少なくとも2つの異なる極大値のうちの第1の極大値の粒径は4nmよりも大きく且つ20nm以下であり、前記少なくとも2つの異なる極大値のうちの第2の極大値の粒径は20nmよりも大きく且つ100nm以下であり、前記第1の極大値を中心とする分布に属する結晶粒と前記第2の極大値を中心とする分布に属する結晶粒との和が、前記結晶部の全体の結晶粒の75%以上を占有することを特徴とする。

【0036】また、前記第1の記録層は、記録光を照射することによって非晶質部を生じ、前記非晶質部は0.5nm以上4nm以下の粒径の微細結晶核を含有するこ

とを特徴とする。

【0037】また、光照射によって非晶質状態と結晶状態との間を可逆的に相変化し光学的な特性が変化する第2の記録層と、前記第1の記録層と前記第2の記録層との間に設けられた分離層と、をさらに備えたことを特徴とする。

【0038】一方、本発明の相変化記録媒体の製造方法は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記記録膜をスパッタリングにより堆積する際に、ターゲットに印加する直流電圧Vdcとターゲット構成元素のスパッタ閾値電圧Vthとの関係を $Vth < Vdc \leq 10Vth$ とすることを特徴とする。

【0039】ここで、前記スパッタリングの際に前記ターゲットの付近に生成される負グロープラズマ中のイオン密度Niが、 $Ni > 10^{11} (cm^{-3})$ なる範囲にあることを特徴とする。

【0040】または、本発明の相変化記録媒体の製造方法は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記基板上に前記記録膜を堆積している間または前記基板上に前記記録膜を堆積した後に、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温することにより、前記記録膜中に結晶核を生成させることを特徴とする。

【0041】ここで、前記昇温を赤外線ランプ加熱により行うことを特徴とする。

【0042】また、前記赤外線ランプにより照射される光に対して実質的に吸収を有しない材料により前記基板を支持しつつ、前記昇温を行うことを特徴とする。

【0043】または、本発明の相変化記録媒体の製造方法は、光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層部と、この第1記録層部上に形成された分離層と、この分離層上に形成されかつ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層部とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記第1記録層部の初期結晶化と前記第2記録層部の初期結晶化とをほぼ同時に行うことを特徴とする。

【0044】ここで、前記初期結晶化は初期結晶化用光ビームを照射することによって行い、前記第1記録層部に照射する前記初期結晶化用光ビームの一部を前記第2記録層部の初期結晶化に用いることを特徴とする。

【0045】ここで、第1基板上に前記第1記録層部を堆積する工程と、第2基板上に前記第2記録層部を堆積する工程と、前記初期結晶化工程の後で前記第1及び第2記録層部を堆積した側の前記第1及び第2基板を分離層を介して貼り合わせる工程と、をさらに備えたことを特徴とする。

【0046】または、本発明の相変化記録媒体の製造装置は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する

相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板上に前記記録膜をスパッタリングにより堆積するためのターゲットと、前記ターゲットに電力を印加して負グロープラズマを生成するための電源と、前記負グロープラズマの密度を高めるために設けられたプラズマ密度増加手段と、を備えたことを特徴とする。

【0047】または、本発明の相変化記録媒体の製造装置は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板上に前記記録膜を堆積している間または前記基板上に前記記録膜を堆積した後に、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温することにより前記記録膜中に結晶核を生成させる加熱手段を備えたことを特徴とする。

【0048】ここで、前記加熱手段は赤外線ランプ加熱を用いたものであることを特徴とする。

【0049】また、前記基板を支持する基板ホルダをさらに備え、前記基板ホルダの前記基板との接触部は、前記赤外線ランプ加熱により照射されるランプ光に対して実質的に吸収を有しない材料により構成されていることを特徴とする。

【0050】または、本発明の相変化記録媒体の製造装置は、光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層部が堆積された第1基板を保持する第1保持部と、光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層部が堆積された第2基板を保持する第2保持部と、前記第1及び第2記録層部を初期結晶化する初期結晶化用光ビームを照射する光照射部と、前記第1記録層部を通過した前記初期結晶化用光ビームを前記第2記録層部に集光照射する光学系と、を備えたことを特徴とする。

【0051】また、前記記録層のアドレス部がデータ部の非晶質記録マークと実質的に同一のランダムネスを有する非晶質状態であることを特徴とする。

【0052】さらに具体的には、アドレス部が、非晶質状態にあり、且つ0.5nm以上4nm以下の粒径の微細結晶核を含有することを特徴とする。

【0053】または、アドレス部が非晶質状態であり且つ熱伝導率が0.8W/mK以上、6W/mK以下であることを特徴とする。

【0054】本発明によれば、上述した各構成により、相変化記録媒体の記録転送速度を向上させ、媒体の製造コストを低減し、媒体の構造の選択の自由度を飛躍的に拡げて特に $R_c < R_a$ 構造の媒体を実現し、さらに記憶容量を増大することができる。

【0055】さらに具体的には、記録層の結晶化に要する時間を短縮し、データ転送速度を向上し、アズデポ非晶質に高速結晶化性能を付与することにより、初期結晶化工程を無くして製造コストを低減することができ、さらに、 $R_c < R_a$ の媒体をアズデポの非晶質状態から使

用可能として、媒体の構造の選択範囲を広げ、片面2層媒体の反射率を向上させて記憶容量の増加を実現させることができる。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。

【0057】（第1の実施の形態）まず、本発明の第1の実施の形態について説明する。本実施の形態においては、相変化記録媒体の初期状態、すなわち堆積したまま(as-depo. : アズデポ)の状態が非晶質状態であり、且つこの非晶質状態が独特の近距離秩序構造を有する点にひとつの特徴を有する。

【0058】図1(a)～(c)は、本実施形態による相変化記録媒体の記録層の微細構造を従来の相変化記録媒体と比較しつつ表した模式図である。すなわち、図1(a)は、本実施形態の記録層の微細構造、図1(b)は、従来技術により作成した記録層のアズデポ状態の微細構造、図1(c)は、本実施形態及び従来技術により作成した記録層に光記録を行うことにより形成した結晶部の微細構造を各々表す模式図である。

【0059】従来技術により作成した記録層のアズデポの状態(図1(b))は、長距離秩序も近距離秩序も見られないランダムな配列を呈している。これに対して、本実施形態により作成したアズデポ状態の記録層の場合には、長距離秩序は見られないが、0.5nm(8個程度の原子からなる極微細結晶核)から4nm(4000個程度の原子からなる微結晶核)のサイズの近距離秩序が見られた(図1(a)において符号Aで例示した)。また、本発明者の観察によれば、同様の近距離秩序Aは、本発明及び従来技術により作成した記録層に対して光記録を行って形成された非晶質部においても観察された。

【0060】一方、本実施形態で作成した記録層と従来技術により作成した記録層に光記録によって形成した結晶部においては、約20nm以上の長距離秩序を有する多結晶状態が観察された。ここで、後述するように、本発明と従来技術とは、結晶部の粒径分布は異なっていたが、数10nm以上の領域にわたり規則的に原子が配列する構造を呈する点では一致する。

【0061】図1(a)に示した記録層は、以下に説明する種々の手段で作成することが出来る。まず、本実施形態の具体例を説明する前に、本実施形態の相変化記録媒体の記録層の作成する上での基本的なコンセプトを説明する。

【0062】相変化記録に使用される記録膜は通常スパッタ法で成膜され、成膜直後には非晶質状態にある。スパッタリング法は、高エネルギーのアルゴン(Ar)イオン衝撃により、ターゲット面からスパッタ放出されたスパッタ粒子(気相)がランダムに基板面上に到着し、ランダムな状態で表面をマイグレート(migrate)した



13

後に膜という固相状態に転移して所定の膜を作成する技術である。

【0063】スパッタ粒子は、一般に数 eV のエネルギーを持つといわれている。1 eV は  $10^4$  K に相当し、室温の熱エネルギーに比較して非常に高い。また、スパッタ粒子が基板状において気相から固相へ転移する速度は通常  $10^{12}$  K/秒程度である。即ち、数 eV

(数万 K) のランダム状態から室温の固相に変化するに要する時間は 10 ナノ秒程度であり、融点から結晶化温度の間の温度帯を通過する時間は高々 1 ナノ秒程度と推定される。一方、GeSbTe、InSbTe 系記録膜の結晶化に必要な結晶化保持時間は、数 10 ナノ秒である。つまり、従来のスパッタ法により膜が堆積する際には、結晶化保持時間よりもはるかに短い時間で冷却されるので、スパッタ成膜直後の記録層は図 1 (b) に表したように、近距離秩序の無い非晶質状態になる。

【0064】この成膜直後の非晶質状態は、光記録により形成される非晶質状態とは異なる。何故ならば、光記録時の冷却速度は、線速や、媒体の層構造にも依存するが、典型的には  $10^{10}$  K/秒程度とスパッタ成膜過程のそれよりも二桁程度遅いからである。つまり、スパッタ成膜時の膜付着過程における冷却速度がきわめて速く、記録時の非晶質部形成過程の冷却速度二桁程度速いことから、as-depo. 状態の膜においては、光記録後の非晶質部に比較してよりランダムネス（無秩序性）の高い、換言すれば、近距離秩序が小さい非晶質が形成されることが考えられる。

【0065】スパッタ成膜直後の非晶質状態が光記録で形成される非晶質状態と同質であれば、初期結晶化工程を経ずに記録再生動作が可能であるが、実際には冷却速度の差に起因して、スパッタ成膜直後の非晶質状態は光記録で形成される非晶質状態とは異なるために、 $R_c > R_a$  の媒体でも  $R_c < R_a$  の媒体でも初期結晶化工程を経ないと光記録が困難であった。光記録により形成された非晶質状態は、冷却過程における結晶化保持時間が、記録層の結晶化時間に近いために、長距離においては無定型状態を呈するが近距離秩序は有することを本発明者は発見した。さらに、この発見に基づき、記録層及びその上下の干渉層のスパッタリングプロセスに工夫を加えて、アズデポの非晶質状態中に光記録で形成した非晶質状態と同様の近距離秩序を形成することに成功して本発明をなすに至った。

【0066】具体的な本発明のプロセスとは、スパッタリングプロセスにおけるスパッタリング粒子の冷却速度を低下させて、スパッタ成膜直後の非晶質状態を光記録で形成される非晶質状態に近づけることであり、もうひとつは、スパッタ成膜直後の記録層に圧縮性応力を付与して、記録層が結晶化しやすい状態にすることである。これらは、もちろん組み合わせても良い。

【0067】スパッタ直後の非晶質状態を光記録で形成

14

される非晶質状態に近づけるためには基板上に入射するスパッタ粒子のエネルギーを低下させるか、表面マイグレーションの時間が長くなるように制御する。より具体的には、スパッタガスとして、通常用いられる Ar ガスよりも、GeSbTe 系スパッタ粒子に対しての冷却効果が顕著な Kr (クリプトン)、Xe (キセノン) もしくは、これらの混合ガスを用いるか、基板にバイアスを印加して表面マイグレーションを助長するなどの方法が効果的である。この様にして形成したディスクはスパッタ成膜直後の状態が、光記録で形成される非晶質状態に近く、長距離的には非晶質状態だが、近距離秩序を有する微細構造を呈する。

【0068】一方、スパッタ成膜直後の記録層に圧縮性応力を付与して近距離秩序の形成を助長する為には、記録層自体の圧縮応力を高めるか、記録層の上下に配される干渉に圧縮応力を付与して記録層が収縮し易くすることが有用である。記録層は近距離秩序の全く無い非晶質状態にある時よりも近距離秩序を有する非晶質状態にある時の方が、若干ではあるが体積が小さい。従って、圧縮応力を付与することにより、体積収縮しやすい、すなわち近距離秩序を形成しやすくなる。圧縮応力の付与はスパッタ膜の場合には一般的に成膜時に基板上に高エネルギーの粒子を入射させる事で実現可能である。具体的手法としては、記録層もしくは上下の干渉層の形成時に、ガス圧力を低下させて基板に入射するスパッタ粒子のエネルギーを増加させるか、基板にバイアスを印加してガスイオンを加速させ、積極的に基板に入射させることが効果的である。

【0069】これらの手法の中で、記録層形成時のガス圧力を低下させる方法は前記した一つ目のスパッタ粒子のエネルギーを低くする方法と相反するが、基板上でのスパッタ粒子の冷却速度を適度に低下させて、かつ記録層に適度な圧縮応力を付与する条件が本発明を実施する上で好適であり、それは他の手法との関連の中で見出されるものである。但し、好ましくは記録膜は重希ガスを用いた高圧の条件でスパッタ成膜し（基板にバイアスを印加すると同時に圧縮応力を付与する上で好適である）、上下の干渉膜の形成時は低圧ガススパッタして大きな圧縮応力を付与する方法が最も望ましい。上記が本発明の相変化記録媒体の作成方法の基本的な考えである。

【0070】以下、本発明の具体例について説明する。

【0071】図 2 は本発明の相変化記録媒体の断面構成図である。図 2 において、101 はディスク基板、102 は半透明層、103 は下部干渉層、104 は記録層、105 は上部干渉層、106 は反射層である。基板 101 はプリフォーマットされた直径 120 mm、板厚 0.6 mm のポリカーボネイト基板であり、プリピット列からなるアドレス部（図示せず）と、プリグループの形成されたデータ部（図示せず）とからなる。基板の作成方法は、通常の前盤マスタリング、メッキによるスタンパ

15

作成、スタンプ上へのポリカーボネイト樹脂のインジェクション形成である。本具体例では、グループ、ランド共にトラック幅は第1世代DVD-RAM規格の0.74  $\mu\text{m}$ 、グループ深さはクロストークキャンセル仕様の70 nmとした。

【0072】この基板上に形成した相変化媒体の構造は、基板面から順番に、膜厚10 nmのAu半透明膜102、膜厚85 nmのZnS-SiO<sub>2</sub>下部干渉膜103、膜厚10 nmのGeSbTe記録層104、膜厚30 nmのZnS-SiO<sub>2</sub>上部干渉膜105、膜厚100 nmのAlMo反射膜106である。ZnS-SiO<sub>2</sub>の組成は上部、下部共にSiO<sub>2</sub>が20 at. %、GeSbTeは、Ge:Sb:Te=2:2:5の標準的な組成とした。

【0073】上記膜構造のディスクの光学的な設計値（ミラー面）は、 $R_c:5\%$ 、 $R_a:20\%$ 、 $A_c/A_a:1.3$ の典型的な吸収率調整形LtoH構造である。また、反射光の位相差は零に調整された膜構造である。各層の形成は、記録層を除外して全て通常の実験で使用する典型的なスパッタリング方法と条件で行った。即ちスパッタ方法としてマグネトロンスパッタリング法、スパッタガスとして純Arガス、ガス圧力として0.67 Pa、ターゲットへの投入パワーは数10～数100 W、基板は無バイアスである。GeSbTe膜の成膜は本発明のディスクを得る為に特殊な手法と条件を用いた。以下に記録層の形成方法の具体例を説明する。

【0074】まず、半透明層102と下側干渉層103の形成された基板101を、記録層104を形成するためのスパッタチャンバ内に導入し、ターゲットに対向する基板ホルダ上に固定する。次に、スパッタチャンバ内を真空排気し、ガス導入系から20%のKrガスを含有するKr-Xe混合ガスをトータル流量200 sccmで導入する。排気系7のコンダクタンスを調整してスパッタ室の内部のガス圧力を6.7 Paに調整した後、スパッタ源に電源5から50 WのRFパワーを投入し、同時に表面マイグレーション制御系を動作させて基板上に10 Wの弱いRFパワーを投入し、GeSbTeターゲットを5分間バイアスマグネトロンスパッタして、下側干渉膜上に膜厚10 nmのGeSbTe記録層104を形成する。

【0075】通常のスパッタとの違いは、スパッタガスとしてKr-Xe混合ガスを用いGeSbTeスパッタ粒子が気相中でエネルギーを失いやすくなった点、ガス圧力を高く設定してGeSbTeスパッタ粒子の気相中での冷却を助長し、かつターゲットへ入射するガスイオンのエネルギーを低くしスパッタ粒子がターゲットから放出する時のエネルギーを低く調整した点、スパッタ源に投入するパワーを比較的低く設定し、スパッタ粒子の放出時のエネルギーをさらに低下させた点、基板に弱いバイアス

16

を印加してポリカーボネイト基板が熱的にダメージを受けない範囲で、成膜中基板上にガスイオンを入射させて、基板上でのスパッタ粒子の表面マイグレーション時間を長くした点である。

【0076】上記した点は、基板へ入射するスパッタ粒子のエネルギーを低くし、かつ基板上でランダムな液相状態から固相状態へと転移する間の時間を長くする即ちスパッタ粒子の冷却速度を低下させる上で効果的である。この様な手段によってスパッタ成膜過程におけるGeSbTeスパッタ粒子の冷却速度を従来法の $10^{12}\text{K/sec}$ から、光記録時の $10^{10}\text{K/sec}$ のオーダー迄遅くすることが出来、それによって成膜直後の非晶質状態中に光記録時の非晶質状態と同様の0.5 nmから10 nmのサイズの近距離秩序を形成することが出来る。成膜直後の非晶質状態を光記録時の非晶質状態に近づける為には、前記の記録膜材料に合わせたスパッタガスの選定、ガス圧力の増加、スパッタパワーの低下、基板バイアスの印加の全てを行う必要性は無く、適宜幾つかを組合せて実施しても効果的である。また、上記手段の他に、成膜中に基板を数10℃程度加熱する、副次的なイオン源を設けて成膜中の基板面にイオンシャワーを照射する、等の手段でスパッタ粒子の基板上での表面マイグレーションを助長する、ターゲット面から放出したスパッタ粒子をイオン化して減速電界中を通過させる、ターゲットと基板との間の距離を離す、ターゲットに対して基板を偏心させてターゲット面から斜めにスパッタ放出した粒子のみで成膜する、等の手段で基板に入射するスパッタ粒子のエネルギーを低下させる、等の手段を列記することが出来、これらを適宜組合せることで、スパッタ成膜直後の非晶質状態を光記録時の非晶質状態に近づけることが可能である。

【0077】また、上記した例は全て記録層104の成膜を最も実用的なスパッタリング法で実施する場合を記述したが、基板へ入射する記録膜材料粒子のエネルギーを低く設定する上では、真空蒸着法、ガス中蒸着法、MBE (molecular beam epitaxy) 法、プラズマCVD (chemical vapor deposition) 法、MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) 法等を記録層の成膜に適用することも効果的である。

【0078】前記したKr-Xeガス中、高圧、低パワー、基板バイアスマグネトロンスパッタ法で作成したGeSbTe記録膜104の上に、通常のマグネトロンスパッタ法を用いて、上側干渉層105、反射層106を順次形成してスパッタ室から取出す。この5層膜構成のディスクを、膜の設けられていない直径:120 mm、板厚:0.6 mmのポリカーボネイト基板とUV硬化型接着層を介して貼合せ、本発明の効果を検証する為のサンプルとする。

【0079】比較例として、上記実施例と同一の膜構成で作成方法が異なるディスクも作成した。比較ディスク

17

は、記録層の形成を通常のスパッタリング方法・条件で行ない貼合せ構造にした後に、従来の製造工程に従って長円形ビームで一部を初期結晶化したものである。比較例で用いた記録層のスパッタリング条件は前記した本発明の実施例における記録層以外の膜のスパッタリング条件と同一のマグネトロンスパッタリング方法、スパッタガスとして純Arガス、ガス圧力として0.67Pa、ターゲットへの投入パワーは数10～数100W、基板は無バイアスとした。

【0080】本発明のディスクと比較ディスクの初期結晶化部は以下の手段で評価した。波長：650nm、対物レンズのNA：0.6の記録再生光学系を有する光ディスク評価システムを使用し、まずはアドレス部ミラー面の反射率を測定した。次に、データ部に対して、線

表1. 評価結果

ディスク	アドレス部ミラー面反射率(%)	データ部ジッタ(%)		
		初回L/G	OW10 L/G	OW100L/G
— 本発明	20	7.5 / 7.2	7.7 / 7.3	7.3 / 7.
0 比較例	5	7.3 / 7.0	7.5 / 7.2	7.2 / 7.
0				

表1から明らかな様に、本発明のディスクはミラー面反射率が高く、アドレス信号品質が優れており、また、初回からデータ部の反射率が高くトラッキングサーボ信号品質が良好であり、かつ初回記録からデータ部のジッタが低く良好な記録が出来ていることが判る。

【0082】一方で従来技術に従って作成した比較ディスクでは、全面に亘り初期結晶化しているので、データ部のジッタ特性は初回記録から良好な値を示すものの、ミラー面反射率が低く、また、初回記録時のデータ部反射率も低い為にアドレス信号、トラッキングサーボ信号共に本発明のディスクに比較すると品質が劣る。また、本発明のもう一つの大きな効果としては、製造工程において初期結晶化工程を省くことができるので、ディスクが低価格で提供できるという点があることは説明するまでも無い。

【0083】記録後の本発明のディスクと比較ディスクをTEM (transmission electron microscope: 透過電子顕微鏡) 観察に供して微細構造を観察した。TEM観察に際しては、アズデポの部分、記録部(光記録した非晶質部と結晶部)を切出した小片試料を作成し、対向基板をUV接着層共々剥がして取り除いた後に、樹脂に埋め込んで研磨し媒体膜断面を露呈させた。そして、媒体膜断面の記録層の部分を高分解能電子顕微鏡により観察した。

【0084】この観察結果が、前述した図1である。すなわち、図1(a)は、本発明の相変化媒体の記録層104のアズデポ状態と光記録によって形成した非晶質マーク部の微細構造を表し、図1(c)は、本発明の記録層104の光記録によって形成した結晶スペースの規則

18

速：6m/秒で、最短ビット長：0.41 $\mu$ m/bitの8/16変調のランダムパターン信号を、隣接する各々10トラックのランドとグルーブに記録し、再生信号をタイムインターバルアナライザーを用いて検出しウィンドウ幅に対するジッタ比(%)を測定した。ジッタ測定は初回記録時、10回オーバーライト時、100回オーバーライト時でランドトラックとグルーブトラックに対して各々行った。上記した評価条件は第1世代のDVD-RAM規格に準拠したものであり、DVD-RAMではミラー面反射率が15%以上、ランダムデータに対する許容ジッタ量は8.5%と規定されている。表1に評価データを示す。

【0081】

的原子配列の状態を表し、図1(b)は、従来技術で作成した比較例の相変化媒体のアズデポ状態(初期結晶化していない部分)の微細構造を表す。また、従来技術で作成した相変化媒体の初期結晶化後の状態と光記録で形成した結晶部の状態は図1(c)と同様であり、従来技術で作成した相変化媒体の初期結晶部に光記録で形成した非晶質部の微細構造は図1(a)と同様であった。

【0085】次に、OW繰返し回数とCNR(carrier to noise ratio)の関係について、本発明に従って形成したアズデポの相変化媒体と、従来技術に従って形成したアズデポ(初期結晶化していない部分)の相変化媒体を対象に調べた。図3は、この測定結果を表すグラフ図である。図3から明かなように、本発明に従って形成した相変化記録媒体(図3では「本発明」と表される)においては、アズデポ後の初回記録からOW繰返しに亘り52dBを超える高いCNRが得られたのに対して、従来技術に従って作成した媒体(図3では「比較例」と表される)ではアズデポ後の初回記録ではCNRが20dB程度と低く、100回程度OWを繰り返さないと無初期化媒体並みのCNRが得られないことが判る。本発明の記録媒体は、長距離的には非晶質だが、近距離秩序を具備するために近距離秩序が結晶核として作用し、アズデポから良好な記録が実現したものと考えられる。

【0086】次に、アズデポ初回のCNRと近距離秩序のサイズとの関係を調べた。近距離秩序のサイズは、前述した記録層および上下干渉層のスパッタリングプロセスを調整することにより制御した。例えば、記録層成膜時のガス圧力が高いほど、ターゲットへのスパッタ入力が高いほど、また、基板に印加するバイアス電圧が高い

ほど、近距離秩序を為すサイズは大きくなった。その結果、アズデポ初回記録から良好なCNRを得る上では、原子が8個程度からなるクラスターの存在が必要であることが判った。このクラスターのサイズは、高分子能電子顕微鏡観察の結果では0.5nmということが分かった。また、近距離秩序(微結晶核)が5nm以上、即ち原子8000個程度が規則的に配列する様になると、近距離秩序クラスター間の距離も短くなり、非晶質中に近距離秩序が点在する微細構造から多結晶的な構造へ変化した。このような多結晶構造は、従来技術で作成した相変化媒体の初期結晶化工程後の構造もしくは光記録によって形成した結晶部の構造に類似したものである。つまり、本発明の目的の一つであるLtoH媒体に適用するとアズデポの反射率が低くなってしまい、不適当であることが判明した。

【0087】上記実施例では、上下の干渉膜は通常の特に大きな圧縮応力を記録層に付与しない方法で作成した例を説明したが、記録層の形成を通常のスパッタ条件で行い、上下の干渉層の形成をArガス圧0.1Pa、基板バイアス50Wの条件で実施し、上記実施例と同様にディスクの試作を行い評価した結果も、表1に示した本発明の評価結果と同等であった。また、記録膜の形成を重希ガス高圧スパッタ形成、上下の干渉膜を低圧バイアスパッタした場合にも同等の結果を得た。これらの評価は6m/sの線速で実施したが、高線速動作で結晶化保持時間が短くなるほどに、複数の手段を複数、相補的に用いる方が初回からの記録特性が良好であった。

【0088】以上説明したように、本実施形態によれば、アズデポ状態から良好な記録特性を得ることが出来るので、LtoH構造の媒体のアドレス信号、サーボ信号の品質を向上出来る他、相変化媒体の製造工程から初期結晶化工程を削除することが出来るので、媒体製造コストの削減、製造工程の省力化、省スペース化が実現可能である。

【0089】(第2の実施の形態)次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。本実施形態は、相変化記録媒体が結晶状態にある時に、その結晶粒の粒径の個数に対する分布が複数の極大を有するというユニークな特徴を有する。

【0090】以下、本実施形態の実施に必要な手段とその作用を詳述する。前述したように、従来はas-depo.の光記録膜を結晶化するために必要とされるレーザパワーと、熔融非晶質化(すなわち記録)によって形成された非晶質部を結晶化するために必要なレーザパワー及び結晶化時間とは異なっていた。この理由は、as-depo.の非晶質状態とその後の光記録により形成した非晶質状態とでは、微細構造に相違がある為である。すなわち、スパッタ成膜時の膜付着過程における冷却速度がきわめて速く(10<sup>12</sup>K/秒と見積もられる)、記録時の非晶質部形成過程の冷却速度(10<sup>10</sup>

〜10<sup>11</sup>K/秒とみられる)よりも一桁から二桁速い。このために、as-depo.状態の記録層においては、記録後の非晶質部と比較してより無秩序性の高い、換言すれば近距離秩序性が小さい非晶質が形成されていると考えられる。

【0091】これに対して、本発明者は、理論的な検討と試作実験とを繰り返すことにより、初期結晶化工程を経ることなく直ちに記録(as-depo.記録)が可能な記録層を得た。そして、その微細構造を詳細に調べた結果、結晶化後の結晶粒の分布において、従来とは異なる独特の特徴を有することを知得するに至った。すなわち、本実施形態の光記録媒体においては、消去レベルのレーザビームを照射して形成される結晶状態は、いずれも異なる結晶粒径の微結晶の集合体であり、該微結晶の粒径分布が複数の極大を持つことが判明した。

【0092】具体的には、本実施形態の光記録媒体は、光照射により結晶状態と非晶質状態との間を可逆的に変化する相変化記録層を備えた光記録媒体であって、前記相変化記録層が前記結晶状態にある時、その記録層を構成する結晶粒の粒径に対する個数の分布が少なくとも2つの異なる粒径において極大値を有することを特徴とする。

【0093】すなわち、記録層は多結晶体であり、その多結晶体は、大きな結晶粒と小さな結晶粒にそれぞれピークをもった粒径分布を有する。

【0094】また、前記少なくとも2つの異なる粒径のうちの小さな粒径における極大値を中心とした分布に属する結晶粒が前記相変化記録層に占める割合は、面積比で20%以上90%以下の範囲であることが望ましい。

【0095】また、前記少なくとも2つの異なる粒径のうちの小さな粒径は、4nmよりも大きく20nm以下であり、前記少なくとも2つの異なる粒径のうちの大きな粒径は、20nmよりも大きく100nm以下であることが望ましい。

【0096】as-depo.記録を実現するためには、ディスクを記録/再生装置にセットして実使用時と同様の高線速で動作させ、消去パワーレベルのレーザビーム照射をしたときに一回の照射で十分に結晶化し、ディスク反射率が完全に結晶化レベルになることが必要とされる。ここでいう高線速とは、具体的には例えば6m/秒以上の値をさす。ピックアップ光が波長630〜660nm、NA0.55〜0.65程度の場合、記録時のレーザパワーは、消去レベルPeと記録レベルPw、そして読み出しレベルPrの3値とされ、具体的にはPe=3〜6mW、Pw=10〜15mW、Pr=1.0mW程度のパワーが選択される。

【0097】記録を行うと、Peレベルの照射を受けた部分は結晶化し、Pwレベルの照射を受けた部分は非晶質化する。レーザビームの照射を受けない部分(対象トラック以外の部分)は、as-depo.の非晶質のま

21

までである。as-depo. 記録についていえば、初回記録時の結晶化領域（すなわちマーク間の領域）からの信号レベルと、2回以上オーバーライトしたときの結晶化領域からの信号レベルに違いがないことが重要である。この様子は、例えば、再生波形をオシロ・スコープで観察することにより確認できる。

【0098】as-depo. 記録に適した記録膜を使用する上では、ディスクを「Low-to-High」すなわち結晶部からの反射率が非晶質部からの反射率よりも低くなるように設計することが望ましい。これは、トラッキングを容易にするとともに、あらかじめ基板に埋め込まれた凹凸で構成されるヘッダ部の情報読み取りを容易にするためである。Low-to-Highでは、消去部（結晶質）からの再生信号レベルは記録マーク部（非晶質）からのものよりも低い。理想的には1回のみの記録によって、Peレベルの照射部分を光学的に完全に結晶化し、Pwレベルの照射部分は光学的に完全に非晶質となることが望ましい。

【0099】すなわちLow-to-Highにおいては、Peレベル照射部からの信号が十分に「Low」すなわち下がることを望ましい。しかし、従来の光記録媒体の場合は、1回のPe照射では再生信号レベルが十分には下がらず、2回以上オーバーライトすることで徐々に下がる傾向が認められた。これに対して、本実施形態の記録媒体の場合は、上述したような信号で変調したレーザビームを1回照射しただけで、Pe照射部からの信号レベルが十分低下することが確認された。すなわち、本実施形態の記録媒体の場合には、2回以上繰り返してオーバーライトしても、Pe照射部からの信号レベルに変化がなく、一回目の照射のみで十分に結晶化したことが分かった。一方、本実施形態の記録媒体においては、Pw照射部からの信号レベルはas-depo. 領域からのものと同一であった。

【0100】本実施形態の光記録媒体は、as-depo. 状態から1回だけ記録した場合でも、マーク間（消去レベルPe照射部）において十分に結晶化が生じ、粒径が比較的大きい結晶粒の周りを粒径が比較的小さい多数の結晶粒が取り囲んだような微細構造を有する。このような微細構造は、例えば、TEM（Transmission Electron Microscope：透過電子顕微鏡）により観察し、特定することができる。

【0101】すなわち、TEM観察により得られるTEM像においては、記録マーク部（非晶質部）はコントラストの乏しい様な領域として観察される。一方、マーク間のPe照射部（結晶部）は、その結晶化の度合いに応じて結晶粒が観察され、十分に結晶化した場合には、結晶方位により異なるコントラストを持つ微結晶の集合体として観察される。この傾向は一般的にどのディスクの記録膜でも同様である。

【0102】図4は、本実施形態の光ディスクのマーク

22

間部分の記録層のTEM像の一例を表す概略図である。ここで、同図は、本実施形態の光ディスクにおいて、記録層の堆積後に1回だけPeレベルのレーザビームを照射した後の状態を表す。同図から分かるように、本実施形態の記録層においては、マーク間のすべての部分において結晶粒が観察され、完全に結晶化して多結晶体となっている。また、その結晶粒径に着目すると、粒径が比較的大きい結晶粒の周りを粒径が比較的小さい多数の結晶粒が取り囲んで埋め尽くしている微細構造を有することが分かる。

【0103】一方、本実施形態の光ディスクに対して、10回のオーバーライトを行い、マーク間部分の記録層をTEM観察した結果、図4とほぼ同様のTEM像が得られた。つまり、本実施形態の光ディスクにおいては、記録層のマーク間の微細構造はas-depo. 状態からの一回目の消去レベルのレーザ照射により完全に結晶化して決定され、その後のオーバーライトにより変化しないことが分かった。

【0104】ここで、TEM観察のための試料の作成方法について説明すると以下の如くである。すなわち、まず、記録媒体に上述した方法により記録を行った後、金属反射膜と基板とを除去し、金属メッシュ上にとって観察サンプルとする。この際の基板の除去は、有機溶媒を用いて行うことができる。しかし、試料作成の際に熱的な影響が加わることを避ける必要がある。このため、イオンミリング法などを用いる場合にも、試料が150℃以上に加熱されないように十分に注意する必要がある。

【0105】さて、図4に例示したようなTEM像を画像処理により解析して、粒径分布を定量的に求めることができる。

【0106】図5は、本実施形態の光ディスクのマーク間部分の結晶粒径の分布を表すグラフ図である。ここで、同図は、図4に例示したようなTEM像において符号Aで表したような粒径20nm以上の大きい結晶粒の出現頻度分布をプロットしたものである。図4の例では、前記少なくとも2つの異なる粒径のうちの小さな粒径における極大値を中心とした分布に属する結晶粒が占める割合は、面積比で約75%である。なお、この分布は、TEM像において無作為に抽出した約8.5μm角の領域において得られたものである。また、ここで「粒径」とは、一個の結晶粒に注目した場合その最長径と最短径とを測定し、その平均と定義する。

【0107】図5の（a）は、as-depo. 状態から1回だけ記録した場合を表し、（b）は、10回のオーバーライトを行った場合を表す。同図5から、大きい結晶粒は、概ね20～100nmの範囲に分布していることが分かる。また、（b）で表したように10回のオーバーライトを繰り返した後も、この結晶粒径の分布には実質的な差異が認められない。大きい結晶粒に属する結晶粒の径の平均は、（a）では50.5 nm、

23

(b)では60.8 nmであった。以上の結果から、本実施形態の光記録媒体は、a s - d e p o. 状態から1回記録するだけで十分に結晶化が進行したことが分かる。

【0108】ここで、図4において符号Aで表した大きい結晶粒の粒径は、記録膜の組成や製造方法などの諸条件に依存する傾向がある。しかし、本発明者が種々の相変化記録媒体について比較検討をした結果によれば、大きい結晶粒の粒径は、概ね20~100 nmの範囲にあることが判明した。

【0109】また、図4に示したように、符号Aで表した大きい結晶粒の周りに多数の微細な結晶粒があることが分かる。この微細な結晶粒についても、同様に粒径の分布を測定した。

【0110】図6は、微細な結晶粒の粒径分布を表すグラフ図である。ここで、同図は、図4に例示したようなTEM像において符号Bで表したような粒径20 nm以下の小さい結晶粒の出現頻度分布をプロットしたものである。なお、この分布は、a s - d e p o. 状態から1回だけ記録した試料のTEM像を観察し、無作為に抽出した約2 μm角の領域において観察された20 nm以下のサイズの約300個の結晶粒の出現頻度分布の例をグラフ化したものである。

【0111】図6から、小さい結晶粒の粒径は、概ね4~20 nmの範囲に分布していることが分かる。分布の極大値に対応する粒径は約7~8 nmであった。また、10回のオーバーライトを繰り返した後においても、この分布は実質的に変化しなかった。

【0112】これに対して、従来の光ディスクの場合を説明すると以下の如くである。すなわち、従来の光ディスクの場合には、1回のP e レベルのレーザ照射では結晶化せず、結晶粒は観察されないが、オーバーライトを繰り返すと結晶化が進行し、P e 照射部において比較的大きい結晶粒が観察されるようになる。その粒径分布を画像処理により解析すると、記録膜の組成に応じて粒径は異なるが、ある平均値を中心にある範囲に単一的に分布しており、複数の極大値はもたない。たとえばGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の場合は、粒径70~150 nmの範囲に分布しており、結晶化部はこのようなサイズの結晶粒に埋め尽くされている。すなわち、記録層は、大きい結晶粒により埋め尽くされ、粒径分布は単一の極大をもつ。

【0113】従来の光ディスクを、初期化装置によって初期化した場合も同様である。すなわち、70~150 nm程度の粒径をもつ比較的大きい結晶粒により埋め尽くされることが分かった。

【0114】以上、従来の光ディスクと比較しつつ説明したように、本実施形態の光ディスクの特徴は、消去レベルのレーザビームを1回だけ照射しただけで十分に結晶化がおこり、その粒径分布が大きい結晶粒と微細な結

24

晶粒の2つの極大値を有することである。

【0115】本実施形態の記録膜が有する独特の微細構造は、次のようなメカニズムにより表れると考えられる。すなわち、一般に、結晶化は結晶核生成とその粒成長の二段階でおこることが良く知られている。そして、本実施形態の光ディスクの記録層においては、a s - d e p o. 状態でも、結晶化の初期核となり得る多数のきわめて小さい微細規則構造がすでに存在している。このような微細規則構造は、0.5~4 nm程度の微細結晶核を有する。

【0116】レーザビームの照射によって結晶化温度の近傍まで昇温されると、これらの微細規則構造が成長し、それぞれの微細規則構造を中心にして4 nm~20 nm程度の小さい結晶粒が生成される。この状態において記録層には、このような小さい結晶粒が多数生成する。これらの結晶粒は、図4において符号Bで示したような微細な結晶粒を構成する。この結晶粒径は光学的に重要な値であり、これ以下では複素屈折率が非晶質のそれに近づく。4 nm以上の粒径を持つことで複素屈折率が結晶と等しくなる。また、結晶粒が小さいので、先述の微細構造から4~20 nm程度に成長するために必要な時間が短くて済むことになる。従って、高線速でもa s - d e p o. のディスクに消去レベルのレーザ照射をするだけで、光学的に結晶化レベルの状態にすることができる。

【0117】一方、このような初期核生成過程の後には、結晶粒成長過程が生ずるが、本実施形態の光記録媒体の場合には、レーザビーム照射の初期の段階において既に多数の結晶核が生成するために、殆どの結晶核は、これ以上大きく成長することができず、周囲の結晶核密度が比較的小さくかつ結晶成長温度帯に長く保持された少数の結晶粒のみが、図4に符号Aで示したような大きい結晶粒となる。なお、このような大きい粒径に属する結晶は、光学的には当然ながら結晶の屈折率をもつ。

【0118】本実施形態の記録膜は、従来の初期化装置によって初期化した場合も同様の微細構造を示す。すなわち、4~20 nm程度の微細結晶粒に取り囲まれて20~100 nmの粗大な結晶粒が存在する状態となる。この場合にも、多くの結晶粒の粒径が微細であることから、非晶質から結晶化する際の結晶化時間が短くて済む。すなわち、より高線速に適した記録膜であり、消去率の向上に効果がある。

【0119】また、本実施形態の光記録媒体は、TEM像において、小さい粒径に属する結晶粒が全体に対する面積比で20%以上90%以下であることを特徴とする。さらに、本発明者の検討の結果によれば、この面積比が40%以上80%以下の場合により安定して確実な結晶化を実現できることが分かった。すなわち、結晶化してこのような粒径分布を示す場合に、結晶核生成と結晶成長とのバランスが最も良好で、高い消去率が実現で

25

きると共に *a s - d e p o.* 記録にも適した記録膜となる。

【0120】本実施形態による独特の構成を有する光記録媒体を製造する方法としては、例えば、前述したようにクリプトン (Kr) 及び／またはキセノン (Xe) をスパッタガスとして用いる方法を挙げることができる。

【0121】KrやXeがゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、テルル (Te) などのスパッタ粒子に対して冷却効果に優れる理由をより詳細に説明すると以下の如くである。すなわち、スパッタ法による成膜に際しては、ターゲットからたたき出されたスパッタ粒子は基板に到達する過程で雰囲気ガス粒子に衝突する。その際に失う運動エネルギーは衝突の相手の質量に依存する。剛体衝突モデルで近似すると、入射粒子と衝突する相手ガスの粒子が同一の質量を持ち、衝突する相手が静止していると仮定すると、正面衝突ならば入射粒子の運動エネルギーは100%相手の粒子に移動する。正面衝突以外では衝突パラメータ (インパクトパラメータ) に応じた割合で運動エネルギーが移動するが、全衝突パラメータに関して積分すると、同一種類の粒子同士の衝突では一回あたり、平均して半分の運動エネルギーが相手に移動する。剛体衝突モデルを仮定すると、衝突する粒子の質量を  $m_1$ 、衝突される粒子の質量を  $m_2$  として、失うエネルギーの割合は、 $2m_1m_2 / (m_1 + m_2)^2$  と表される。

【0122】Ge、Sb、Te原子の優勢な質量数はそれぞれ、73、122、123である。たとえば、SbがAr (質量数40) に衝突する場合、持っていたエネルギーの37%しか移動しないのに対し、Xeに衝突する場合は50.0%が移動する。一個の粒子が複数回の衝突を経る場合は、特にガス種による違いが顕著となる。一般に、衝突する二個の粒子同士の質量数が近い程、効率良く運動エネルギーを失う。このためスパッタ粒子がKr、Xeに衝突する過程を経ると、十分にそのエネルギーが低下し、すなわち温度が低くなって基板に到達することになる。そのため、基板上において室温まで持ち来される過程での冷却速度が小さくなり、そのために膜のランダムネスが小さくなる。その結果として、光記録後の非晶質部に近いランダムネスを持った非晶質が得られる。ここで、スパッタ粒子が運動エネルギーを失う程度は衝突頻度も依存するが、衝突頻度  $\nu$  は  $\nu = 1 / n\sigma$  ( $\sigma$  は衝突断面積、 $n = p / k_B T$  はガス粒子密度) と表され、雰囲気ガス圧によって好適な範囲に調節することができる。

【0123】以下、具体的な実施例を例示しつつ本実施形態の実施の形態についてさらに詳細に説明する。

【0124】(実施例1) 図7は、本実施形態の第1実施例に係る相変化光記録媒体の概念断面図である。同図において、201は基板、202は第1干渉層、203は記録層、204は第2干渉層、205は反射層で

26

ある。この媒体は、以下の手段で作製した。まず、0.6  $\mu$ m幅のグループが設けられたポリカーボネイト製の光ディスク基板201を多室スパッタリング装置の基板ホルダーに装着する。そして、ZnS-SiO<sub>2</sub>コンポジットターゲットを具備するスパッタ室において、RFスパッタ法により膜厚80nmの第1干渉層202を成膜し、次にGeSbTeターゲットを具備するスパッタ室においてDCスパッタ法により膜厚20nmの記録層203を成膜し、続いてZnS-SiO<sub>2</sub>コンポジットターゲットを具備するスパッタ室において、RFスパッタ法により膜厚30nmの第2干渉層204を成膜し、最後にAlターゲットを具備するスパッタ室において、DCスパッタ法により膜厚50nmの反射層205を成膜する。

【0125】ここで、記録層203以外の成膜には純Arを用いてスパッタしたが、記録層203の成膜に際してはスパッタガスとしてAr+Krの混合ガスを用いた。ガスの組成はAr:Kr=1:10とし、全圧は4.0Paとした。ガス圧を測定する真空計は全圧測定に適したダイアフラムゲージを用い、その測定子はガス導入口の直近ではなく、ガス圧の位置分布の影響を受けない位置に設置した。成膜終了後に取り出したディスク基板にもう一枚のダミー基板 (厚さ0.6mm) をUV樹脂で接着し、評価媒体とした。

【0126】この記録媒体を線速一定の条件で評価した。記録膜は*a s - d e p o.* 状態のままで、線速8.2m/秒、クロック周波数116.45MHzの3T信号を*a s - d e p o.* のディスクに記録したところ、52.5dBのCNRを得た。また、やはり*a s - d e p o.* 状態の異なるトラックに3Tから11Tまでのランダム信号を記録したところ、8.2%のジッタ値を得た。このトラックにオーバーライトを繰り返したところ、10回目で8.4%となった。さらにオーバーライトを繰り返し、100回、1000回後にジッタ値を測定したが、いずれも8~9%の範囲であった。

【0127】このように、*a s - d e p o.* のトラックに直接記録することで良好なジッタと繰り返し特性を得ることができた。

【0128】次に、本実施形態の記録膜に形成された結晶化部の結晶状態をTEMで調べた。まず、*a s - d e p o.* トラック上に上記の線速及び記録クロック周波数で11T信号で変調したレーザビームを一回だけ照射してマーク列を形成し、再生信号波形を観察した。この実験において、消去レベルのレーザパワー  $P_e$  とマーク間からの再生信号レベルの関係を測定したところ、 $P_e = 4.5$  mWで最小になった。ここで、再生信号レベルは、レーザビームが読み出しているトラックからの反射率を反映する。従って、再生信号レベルの最小は最適な結晶化条件であることを示す。このようにして最適消去パワーを見出した。

27

【0129】次に、TEM観察を行う試料を形成した。すなわち、別のas-depo.トラックに $P_e = 4.5 \text{ mW}$ 、 $P_w = 12 \text{ mW}$ でディスク一回転分だけ11T信号の書き込みを行った。TEM試料として観察しやすいように、これを複数のトラックに対して行った。この部分を以下に「as-depo.記録部」と称する。また、比較のために、別のトラックに対して同じ記録条件で複数回のオーバーライトした試料も作製した。そして、Al反射層205と基板201を除去し、金属メッシュ上にとって観察サンプルとした。Al反射層205は膜にメッシュ状の傷をつけ、テープを接着剤で貼り付けてはがす方法によって除去した。また、基板201は有機溶剤により溶かし去った。これらの方法によれば、結晶状態に変化を及ぼすような熱過程は存在しない。

【0130】まず、as-depo.記録部のマーク間部分のTEM明視野像を観察した。この結果から、消去部分は図4に例示したものと同様の多結晶体であり、TEMで分解できない微結晶あるいは非晶質の部分は特に観察されなかった。個々の結晶粒はその結晶方位により異なるコントラストを持つ微結晶の集合体として観察された。

【0131】撮影したTEM像をもとに、結晶粒の粒径を測定し、その出現頻度を調べた。解析の結果、as-depo.記録部の $P_e$ 照射領域、繰り返しオーバーライト後の $P_e$ 照射領域の両方とも、 $8 \text{ nm}$ を中心として $4 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲に属する微細な結晶粒と、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に分布する大きい結晶粒の2種類に明確に区別出来ることが判明した。これらの大きい結晶粒と微細な結晶粒の粒径分布を解析すると、図5及び図6とほぼ同様のグラフが得られた。

【0132】このように、as-depo.記録に適した本実施形態の記録膜の特徴は、一回だけ消去レベルのレーザを照射することにより多結晶化し、形成される結晶粒の粒径分布が、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に分布する比較的に大きい粒径の結晶粒と、その周りを埋め尽くす $4 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲に分布する結晶粒とによって構成されることが判明した。言い換えれば、粒径の出現頻度を粒径に関する関数として考えたときに、その分布が複数の極大をもつことが特徴であることが判明した。また複数回オーバーライトした場合でも同様に、結晶化部の粒径分布は同様に複数の極大を持つことが判明した。

【0133】本実施例では記録膜にGeSbTeを用いたが、このほかInSbTe、AgInSbTe、AuInSbTe系やその他の相変化記録膜、またそれに添加元素を加えた材料系に対しても当然本実施形態の効果が生じる。また繰り返し可能媒体のみならず、いわゆるCD-R、CD-RWなどの一回書き込み型、複数回書き込み型の記録媒体としても効果を発揮する。

【0134】（比較例）上記実施例に対する比較のため、記録膜203の成膜プロセスを通常のプロセスで形

28

成した光ディスクを用意し、同様の実験を行った。ここで、ディスクの膜構成、膜厚は実施例と同一である。成膜は、記録膜以外は第1実施例と同一の方法によった。記録膜は、スパッタガスにArを用い、ガス圧を $1.0 \text{ Pa}$ に調節した。

【0135】本ディスクに対し、まず、as-depo.トラック上に第1実施例と同様の線速及び記録クロック周波数で11T信号で変調したビーム照射を一回行ってマーク列を形成し、再生信号波形を観察した。その結果、 $P_e$ 照射部分からの信号レベルは一回の $P_e$ 照射では十分に下がらなかった。さらに $P_e$ を変えて実験したが、 $2.5 \text{ mW}$ 未満ではまったく変化が見られず、 $2.5 \text{ mW}$ 以上、 $6 \text{ mW}$ 未満ではやや反射率低下が見られたが飽和レベルにはほど遠く、as-depo.部からの信号レベルに近かった。また、 $6 \text{ mW}$ 以上のパワーでは反射率低下は、まったく見られなかった。これは、パワーが高すぎて記録層が部分的に熔融し、冷却時に再非晶質化したことによるものと考えられる。

【0136】 $P_e = 2.5 \text{ mW}$ 以上、 $6 \text{ mW}$ 未満として2回以上のオーバーライトすると、オーバーライトの繰り返しで徐々に反射率が下がった。5回以上のオーバーライトによって $P_e$ 照射部からの信号レベルは飽和レベルに達した。そこで、実使用時の最適 $P_e$ レベルを、10回オーバーライト時のマーク間からの信号レベルがもっとも低くなるパワーとし、求めたところ、その値は $P_e = 4.0 \text{ mW}$ であった。

【0137】次に、TEM観察を行う試料を形成した。すなわち、異なるas-depo.トラックに $P_e = 4.0 \text{ mW}$ 、 $P_w = 12 \text{ mW}$ でディスク一回転分だけ11T信号の書き込みを行った。TEM試料として観察しやすいように、これを複数のトラックに対して行った。この部分を「as-depo.記録部」と称する。また、比較のため別なトラックに対し同じ記録条件で複数回のオーバーライトした部分も用意した。

【0138】次に、Al反射膜と基板を除去し、金属メッシュ上にとって観察サンプルとした。まず、一回のみ記録した部位の個M像を観察したところ、 $P_e$ 照射部は、as-depo.記録した場合は一様なコントラストで結晶粒が判然とせず、依然として非晶質であることが分かった。これは、同部分の電子線回折パターンとしてハロー状のパターンしか観察されなかったことから裏付けられる。また、記録マーク部（非晶質）はコントラストに乏しい一様な領域として観察された。

【0139】一方、同ディスクに繰り返しオーバーライトした場合の $P_e$ 照射部は結晶粒が明らかであった。その粒径分布を画像処理により解析すると、ほとんどの粒径が $70 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲にあることが判明した。

【0140】図8は、個々の結晶粒径を測定し、出現頻度をプロットしたグラフ図である。すなわち、同図は、TEM写真上において任意に得られた約 $4.5 \mu\text{m}$ 角の



29

領域から、すべての結晶の粒径の出現頻度分布をプロットしたものである。図8からわかるように、従来の光ディスクにおいては、粒径の分布は単一の極大をもち、その極大値は110nm程度であった。つまり、記録層は、比較的大きな結晶粒によってほぼ埋め尽くされていることが分かった。

【0141】また、比較のために2回記録を行ったトラックについて同様のTEM観察で調べたところ、十分に結晶化が進行しておらず、結晶粒が部分的に認められたものの、それ以外の大部分の領域は非晶質状態であることが判明した。

【0142】（実施例2）以下、本実施形態の第2の実施例に係る相変化光記録媒体について説明する。

【0143】本実施例の相変化光記録媒体も、図7に表したものと同様の断面構成を有する。但し、各層の膜厚は、記録膜203が結晶状態の時に反射率が高くなる、いわゆるHigh-to-Lowの構成に合わせて設計した。

【0144】すなわち、各層の材料は本実施形態の第1実施例と同様にしつつ、第1干渉層202の膜厚を160nm、記録層203の膜厚を20nm、第2干渉層204の膜厚を5nm、反射層205の膜厚を150nmとした。記録媒体の作成手順も、本実施形態の第1実施例と同様とした。

【0145】次に、このようにして作成した記録媒体を初期化装置にかけ、全面初期化を行った。使用した装置のレーザビームは、 $95\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ のサイズの長円形ビームである。初期化条件は線速2m/秒とし、送りピッチ12 $\mu\text{m}$ 、レーザパワー300mWとした。

【0146】次に、このようにして初期化した記録媒体を、線速一定の条件で評価した。まず、線速8.2m/s、クロック周波数116.45MHzの3T信号を記録したところ、51.2dBのCNRを得た。さらに、本ディスクの別の初期化部に11T信号を一回記録したところ、11TのCNRとして56.5dBと良好な値を得た。

【0147】次に、この11T信号を3T信号によりオーバーライトしたところ、その信号強度は以下の如くであった。

【0148】

11Tキャリアレベル：-47.2dBm

3Tキャリアレベル：-12.5dBm

有効消去比：34.7dB

ここで、「有効消去比」とは、書き込んだ11T信号の信号強度とオーバーライトされた3T信号の信号強度との差として定義される。

【0149】次に、やはり初期化した異なるトラックに3Tから11Tまでのランダム信号を記録したところ、9.5%のジッタ値を得た。このトラックにオーバーライトを繰り返したところ、8~9%の範囲で推移し、極

30

めて良好なジッタ特性を有することが確認された。

【0150】このように良好な繰り返し特性を得ることができた理由は、消去率が34.7dBと良いことからわかるように、記録した非晶質マークがオーバーライトで十分良く消去できたことに起因する。

【0151】次に、本記録膜の結晶状態をTEMで調べた。観察したのはディスクのうちの初期化しただけで何も記録していない部分である。ここで、比較のために、初期化部分に多数回のオーバーライトを行ったトラックも形成した。

【0152】第1実施例と同様の方法で試料を作成し、まず、初期化部のTEM明視野像を観察した。その結果は図4に例示したものと同様で明らかに多結晶であり、TEMで分解できない微結晶あるいは非晶質の部位は特に検出されなかった。個々の結晶粒はその結晶方位により異なるコントラストを持つ微結晶の集合体として観察された。撮影したTEM像をもとに、結晶粒の粒径を測定し、その出現頻度を調べた。方法は、8 $\mu\text{m}$ 角の範囲で明視野像を撮影し、まず大きい粒径に属する結晶粒の径を測定した。具体的には、それぞれの結晶粒の最長径と最短径を測定し、その平均をとって記録した。個々の結晶粒の径は20~100nmの範囲に分布しており、その平均は60nmであった。

【0153】次に、それ以外の部分の小さい粒径に属する結晶粒を高倍率で観察したところ、どの部分も4~20nmの粒径をもつ比較的小さい結晶粒の集まりであった。

【0154】また、オーバーライト繰り返しで形成された結晶部の観察では、同様に大きい結晶粒と、それを取り囲んで微細な結晶に埋め尽くされた部分に分けられる事が判明した。

【0155】なお、本実施例においても記録膜203の材料としてGeSbTeを用いたが、このほかInSbTe、AgInSbTe、AuInSbTe系やその他の相変化記録膜、またそれに添加元素を加えた材料系に対しても当然本実施形態の効果が生じる。また繰り返し可能媒体のみならず、いわゆるCD-R、CD-RWなどの一回書き込み型、複数回書き込み型の記録媒体としても効果を発揮する。

【0156】以上、具体例を例示しつつ本実施形態の実施の形態について説明した。しかし、本実施形態はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0157】例えば、上記した具体例では、光ディスクとして、基板からZnS-SiO<sub>2</sub>/GeSbTe/ZnS-SiO<sub>2</sub>/Alをスパッタ成膜した4層構造のものを例示した。しかし、これ以外にも、例えば、これにAu半透明膜を挿入した5層構造のものでも良く、また、記録層のスパッタ条件や初期化条件が本実施形態の実施にとって重要である他は、特に各層の膜材料、膜厚、記録膜以外の成膜方法・条件には制約されない。

31

【0158】例えば、5層膜構造の場合に、半透明層としては、Auの他に銀(Ag)、銅(Cu)、シリコン(Si)などや、誘電体母材中に金属微粒子を分散した構造の膜を用いることができる。

【0159】また、5層構成の半透明膜のかわりに、屈折率の異なる2種類以上の透明膜材料を用いた2層以上の積層膜を用いることもできる。例えば、膜厚を適切に選んだZnS膜あるいはZnSとSiO<sub>2</sub>との混合膜、同じくSiO<sub>2</sub>膜、同じくZnS膜あるいはZnSとSiO<sub>2</sub>との混合膜、を順に積層した膜を用いることにより、さらに高密度記録に適した媒体を提供できる。

【0160】また、干渉層としては、ZnS-SiO<sub>2</sub>以外に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN等の誘電体膜材料、記録層としてはGeSbTeの他にInSbTe、AgInSbTe、GeTeSeなどのカルコゲン系膜材料、反射層としてはAlの他にも、AlMo、AlCr、AlTiなどのAl合金系膜材料などから適宜選択して用いることができる。

【0161】さらに、上述した具体例においては、光記録媒体の一例として光ディスクを例に挙げて説明したが、本実施形態はこれに限定されるものではなく、その他にも、例えば、光記録カードなど種々の形態の光記録媒体に同様に適用し、同様の効果を得ることができる。

【0162】本実施形態は、以上説明した形態で実施され、以下に説明する効果を奏する。

【0163】まず、本実施形態によれば、記録膜の初期結晶化という付加的な工程を経ることなく、as-depo. 状態で直ちに使用でき、かつ記録特性、高繰返しオーバーライト特性に優れた光記録媒体を提供できる。

【0164】その結果として、初期結晶化に必要な設備投資、運転費用、時間を削減し、より安価且つ高性能な光記録媒体を提供できる。

【0165】例えば、従来の光記録媒体の場合には、ディスク1枚あたりの成膜工程のタクトタイムが数秒であるのに対して、初期化工程のタクトタイムが数分もかかり、製造上の大きなボトルネックとなっていた。これに対して、本実施形態によれば、このような初期化工程を削減することができ、製造スループットを大幅に改善することもできる。

【0166】(第3の実施の形態)次に、本発明の第3の実施の形態について説明する。

【0167】本実施形態は上記した目的を実現する手段として、外部からの光照射によって結晶相と非晶質相との間の相変化を生ずる記録層を備えた相変化光記録媒体であって、前記記録層は、クリプトンとキセノンの少なくともいずれかを含有することを特徴とする相変化光記録媒体を提供する。

【0168】ここで、前記記録層における前記クリプト

32

ンとキセノンの含有率は、あわせて0.2~10at.% (原子パーセント)の範囲内であることが望ましい。

【0169】これは、スパッタ成膜直後すなわちas-depo. の状態での記録層の非晶質状態を光記録後の非晶質状態に近づけ、初期結晶化工程無しに記録再生動作を可能とするものである。

【0170】本発明者は、as-depo. の状態で好適なランダムネスを持った非晶質を制御性よく成膜する方法として、膜中にクリプトン(Kr)及び/またはキセノン(Xe)を含有し、特にKr及び/またはXeの原子分率が0.2~10%の場合に光記録媒体の記録膜として最も好適な特性が得られることを見出した。

【0171】このようにして形成された相変化光ディスクのアズデポの状態に非晶質マークの記録を実行すると、独特の構成が形成される。すなわち、マーク間が結晶化してトラック幅よりも狭い結晶化バンド中に非晶質マークが点在する状態となる。ここで、マークの幅は結晶化バンドよりも狭いか若しくは等しい。等しい場合には非晶質部がネットワーク状に連結し、その中に結晶化したマーク間領域が存在する状態となる。線速が速くなくて、非晶質マーク端部が結晶化する場合には、トラック幅よりも若干狭い結晶バンドが形成され、そのバンド中にバンド幅よりも若干狭い非晶質マークが存在する状態となる。結晶バンドの間の領域はスパッタ形成直後の非晶質状態を保持する。

【0172】すなわち、本実施形態は、光検出側から見て、結晶部の反射率(Rc)が非晶質部の反射率(Ra)よりも低く調整された相変化光ディスクにおいて、記録状態が、トラック幅よりも狭い結晶バンド中に、この結晶バンドと幅が等しいか狭い非晶質マーク列を有する態様を呈する事を特徴とする相変化光ディスクを、更には、光検出側から見て、RcがRaよりも低く調整された相変化光ディスクにおいて、アドレス部の相変化記録層が非晶質状態にあることを特徴とする相変化光ディスクを、提供するものである。

【0173】結晶バンドと非晶質マークの幅が等しい形態では、非晶質マークの端部は結晶バンド間の非晶質バンドと連結する形態を取る。この場合マーク幅は定義しにくいが本実施形態においては、マーク幅と非晶質バンドが連結している形態におけるマーク幅は結晶バンドと一致すると定義する。

【0174】また、一般的に光ディスク基板にはトラックガイド用の溝(グループ)が設けられ、この上に媒体膜が成膜されるので、トラック間の領域はグループ段差部となる。本実施形態の光ディスクは、このグループ段差部の少なくとも一部が非晶質状態にあることを特徴とする。トラック間の非晶質状態は、未記録状態のディスクに少なくとも1回記録を行った後に形成されていれば良く、多数回のオーバーライト後は、トラック間が結晶状態に移行するものであってもよい。少なくとも1

33

回記録後にトラック間が非晶質なのか、結晶なのかは、例えば、電子ビームを絞って照射する電子線回折法により判断することができる。

【0175】以下、図面を参照しつつ本実施形態の実施例について説明する。

【0176】図9は、本実施形態の実施例にかかる相変化光ディスクを表す概略断面図である。同図において、301は基板、302は第1干渉層、303は記録層、304は第2干渉層、305は反射層である。図9の光ディスクは例えば以下の方法で作製できる。まず、0.6  $\mu$ m幅のグルーブが設けられたポリカーボネイト製光ディスク基板301を多室スパッタリング装置の基板ホルダーに設置する。

【0177】図10は、本実施形態の実施に使用したスパッタリング装置の要部概略構成図である。すなわち同図において、311はスパッタ室、312はディスク基板、313はスパッタリングターゲット、314はスパッタリング源、315はスパッタ電源、316はガス導入系、317は排気系、318は基板表面マイグレーション制御系である。図10のスパッタ室は、記録層303の形成に使用したものであり、他の各層については図10と類似構成の他のスパッタ室においてそれぞれのスパッタリング方法・条件を用いて成膜した。

【0178】基板301は、まず、ZnS-SiO<sub>2</sub>コンポジットターゲットを具備するスパッタ室に搬送され、RFスパッタ法により膜厚約80nmの第1干渉層302を成膜する。次に、GeSbTeターゲットを具備するスパッタ室に搬送してDCスパッタ法により膜厚約20nmの記録層303を成膜する。続いて、ZnS-SiO<sub>2</sub>コンポジットターゲットを具備するスパッタ室に再び搬送して、RFスパッタ法により膜厚約30nmの第2干渉層304を成膜する。最後に、Alターゲットを具備するスパッタ室に搬送して、DCスパッタ法により膜厚約50nmの反射層305を成膜する。

【0179】ここで、記録層303の成膜時には、スパッタガスとしてArとXeとの混合ガスを用いた。ガスの組成はAr:Xe=1:4とし、ガス圧は2.0Paとした。

【0180】記録層3の成膜と同一条件で成膜した試料をラザフォードバックスキタリング(RBS)で分析したところ、含有されるXeの組成は2.5原子%であることが判明した。

【0181】この光ディスクを初期結晶化工程に供することなく、線速一定の条件で評価した。線速8.2m/秒で、DVD規格にのっとりクロック周波数116.45MHzの3T信号をas-depo.のディスクに記録した結果、52.5dBのCNR値を得た。やはりas-depo.の異なるトラックに3Tから11Tまでのランダム信号を記録したところ8.5%のジッタ値を得た。このトラックにオーバーライトを繰り返したとこ

34

ろ徐々にジッタ値が低下し、10回目で8.4%となった。さらにオーバーライトを繰り返し、100回目、及び1000回目でのジッタ値を測定したが、どちらも8~9%の範囲であった。

【0182】このように、本実施形態によれば、初期結晶化が必要とされず、as-depo.のトラックに直接記録しても良好なCNR、繰り返し特性を得ることができた。

【0183】本発明者は、記録層303に含有される希ガスの量とディスクの特性との関係についてさらに詳細に検討した。

【0184】図11は、記録層に含有されるKr量と3Tジッタ特性との関係を示すグラフ図である。ここで、Krの含有量は、RBSにより測定した。また、記録層へのKrの含有比は、記録層の成膜時のKrガス圧力、成膜速度、基板バイアスなどに依存する。すなわち、ガス圧力が高い程、あるいは成膜速度が遅い程、膜中へKrが取込まれる傾向がある。また、基板バイアスパワーに対しては、適当なバイアス印加時に最もKr含有比が高くなった。一般に、Krの含有量が多い程、記録層のランダムネスが低下し、光記録後の非晶質状態に近づくものと考えられる。

【0185】図11において、塗りつぶしのプロットは、成膜後初期化せずに1回3Tマーク列を記録した時のジッタ量を示し、白抜きのプロットは、3Tマーク列記録とDC消去とを100回繰り返した後に3Tマーク列を記録した時のジッタ量を示す。ここで、グラフの縦軸のジッタ量はウィンドウ幅に対するパーセント表示とした。

【0186】ドライブとしての実用的な動作マージンを含めた3Tジッタ許容量の目安は8%である。ジッタがこれ未満の場合には、信頼性の高い低BER(bit error rate)動作が確保され、これ以上の場合には信頼性に欠けることを意味する。図11から明らかなように、初期記録ジッタ(黒丸)は、Kr含有比が0.2at%(原子パーセント)未満では8%よりも高く、低BER動作が困難なことが判る。一方、Kr含有比が2.0at%以上ではジッタが再度8%を超えた。すなわち、これらの間の含有量において、良好なジッタ特性が得られることが分かった。

【0187】Kr含有比0.2at%未満でジッタが高い理由は、この範囲では成膜時の記録層の冷却速度の緩和が不十分であり、近距離秩序状態の形成が不足して、無初期化の非晶質状態からの結晶化が困難なためである。一方で、Kr含有比2.0at%以上でのジッタの急激な上昇は、CNRの低下によるものであり、信号振幅が低下したことによる。これは、2.0at%以上もの過剰なKrを含有する記録層では、結晶と非晶質間の光学的特性の変化が少なくなることに起因すると考えられる。

35

【0188】繰返し記録後のジッタ（白丸）は、Krを含有しない従来技術の記録層（図11の左端の白丸。ここで、左向き矢印の0中の“0”はKrを含有しないことを意味する。）から、Kr含有比10at%の膜まで十分に低い値を保持し、10at%以上でジッタは急激に増加する。Krを10at%以上含有する膜の場合には、加熱冷却サイクルを繰り返すことによって、記録層中の原子拡散が進行して相分離状態になるためである。従って、初期化工程を経ることなく、初回記録から繰返し記録後に亘り低ジッタ動作が可能なKr含有比の範囲は0.2~10at%の範囲であることが判る。同様の実験をXeについても実施した結果、0.2~12at%とKrよりもやや広い範囲で初回記録から繰返し記録に亘り低ジッタ特性が得られた。

【0189】すなわち、本実施形態によれば、KrやXeなどのガスを用いてスパッタリング成膜するとともに、これらのガスが所定の組成範囲で含有されるような成膜条件を選択することにより、as-depo.状態での短距離秩序状態を促進し、初期結晶化工程を経ることなく、極めて良好な光書き込み特性を得ることができる。

【0190】なお、本実施形態では記録層の材料としてGeSbTeを用いたが、この他にもInSbTeやそれに添加元素を加えた材料系についても当然に本実施形態の効果が生じる。また繰返し可能媒体のみならず、いわゆるCD-R(compact disc-recordable)、CD-RWなどの一回書き込み型、複数回書き込み型の記録媒体としても効果を発揮する。

【0191】次に、本実施形態において記録後のトラックの状態を調べた実施例について説明する。

【0192】図12は、本実施形態の光ディスクの概略構成を表す断面図である。すなわち、本実施形態の光ディスクは、基板321の上に、半透明膜322、下側干渉膜323、記録層324、上側干渉膜325、反射膜326がこの順番に積層された構成を有する。基板321は、プリフォーマットされた直径：120mm、板厚：0.6mmのポリカーボネイト基板であり、プリピット列からなるアドレス部とプリグループの形成されたデータ部とからなる。基板321の作成方法は、通常の前盤マスタリング、メッキによるスタンパー作成、スタンパー上へのポリカーボネイト樹脂のインジェクション形成である。本実施形態では、グループGとランドLのトラック幅はいずれも、第1世代DVD-RAM(digital versatile disc-random access memory)規格の0.74μmとし、グループGの深さDはクロストークキャンセル仕様の70nmとした。

【0193】この基板321の上に形成した各層は、基板面から順番に、膜厚10nmのAu半透明層322、膜厚85nmのZnS-SiO<sub>2</sub>下側干渉層323、膜厚10nmのGeSbTe記録層324、膜厚30nm

36

のZnS-SiO<sub>2</sub>上側干渉層325、膜厚100nmのAlMo反射層326である。ZnS-SiO<sub>2</sub>の組成は下側、上側共にSiO<sub>2</sub>が20at.%とし、GeSbTeはGe:Sb:Te=2:2:5の標準的な組成とした。この構造の光ディスクの光学的な設計値（ミラー面）は、Rc（結晶部の反射率）が5%で、Ra（非晶質部の反射率）が20%で、Ac（結晶部の吸収率）/Aa（非晶質部の吸収率）が1.3であり、典型的な吸収率調整形LtoH構造である。

【0194】また、結晶部と非晶質部の反射光の位相差は零に調整された膜構造である。記録層324以外の各層の形成は、全て通常の実験で使用する典型的なスパッタリング方法と条件により行った。すなわち、スパッタ方法として、マグネトロンスパッタリング方法を用い、スパッタガスとして純Arガス、ガス圧力は0.67Pa、ターゲットへの投入パワーは数10~数100W、基板は無バイアスとした。

【0195】一方、GeSbTe記録層324の成膜は、本実施形態による独特の手法と条件を用いた。その形成方法について図10を参照しつつ以下に説明する。まず、半透明層322と下側干渉層323が形成された基板321を記録層を形成するためのスパッタ室311内に搬送し、図10に示した様なターゲット313に対向する基板ホルダに取り付ける。そして、スパッタ室311を真空排気後、ガス導入系316から20%のKrガスを含有するKrとXeの混合ガスをドータル流量200sccmで導入した。排気系317のコンダクタンスを調整してスパッタ室311内部のガス圧力を6.7Paに調整した後、スパッタ源314に電源315から50WのRFパワーを投入し、同時に表面マイグレーション制御系318を動作して基板上に10Wの弱いRFパワーを投入し、GeSbTeターゲット313を5分間バイアスマグネトロンスパッタして、下側干渉層323の上に膜厚10nmのGeSbTe記録層324を形成した。

【0196】通常のスパッタとの違いは、（1）スパッタガスとしてKrとXeとの混合ガスを用いGeSbTeスパッタ粒子が気相中でエネルギーを失いやすくなった点、（2）ガス圧力を高く設定してGeSbTeスパッタ粒子の気相中での冷却を助長し、且つターゲットへ入射するガスイオンのエネルギーを低くしスパッタ粒子がターゲットから放出する時のエネルギーを低く調整した点、（3）スパッタ源に投入するパワーを比較的低く設定し、スパッタ粒子の放出時のエネルギーをさらに低下させた点、（4）基板に弱いバイアスを印加してポリカーボネイト基板21が熱的にダメージを受けない範囲で、成膜中基板上にガスイオンを入射させて、基板上でのスパッタ粒子の表面マイグレーション時間を長くした点である。

【0197】上記したような相違点は、基板へ入射する

37

スパッタ粒子のエネルギーを低くし、かつ基板上でランダムな液相状態から固相状態へと転移する間の時間を長くする即ちスパッタ粒子の冷却速度を低下させる上で効果的である。この様な手段によって、スパッタ成膜過程におけるGeSbTeスパッタ粒子の冷却速度を従来法の $10^{12}\text{K}/\text{秒}$ から、光記録時の $10^{10}\text{K}/\text{秒}$ のオーダーまで遅くすることができ、それによって成膜直後の非晶質状態を光記録時の非晶質状態に近づけることができる。

【0198】成膜直後の非晶質状態を光記録時の非晶質状態に近づけるためには、前記の記録層材料に合わせた

(1) スパッタガスの選定、(2) ガス圧力の増加、

(3) スパッタパワーの低下、(4) 基板バイアスの印加の全てを同時に行う必要性は無く、適宜幾つかを組合せて実施しても効果的である。

【0199】また、上記手段の他に、(5) 成膜中に基板を数 $10^\circ\text{C}$ 程度まで加熱する、(6) 副次的なイオン源を備えて成膜中基板面にイオンシャワーを照射する、等の手段により、スパッタ粒子の基板上での表面マイグレーションを助長し、あるいはターゲット面から放出したスパッタ粒子をイオン化して減速電界中を通過させる方法も効果的である。

【0200】さらに、(7) ターゲットと基板の間の距離を離す、(8) ターゲットに対して基板を偏心させてターゲット面から斜めにスパッタ放出した粒子のみで成膜する、等の手段で基板に入射するスパッタ粒子のエネルギーを低下させる方法も効果的である。

【0201】これらの方法を適宜組合せることにより、スパッタ成膜直後の非晶質状態を光記録時の非晶質状態に近づけることが可能である。また、上記した例はいずれも記録層24の成膜を最も実用的なスパッタリング法で実施する場合を挙げたが、基板へ入射する記録層の材料粒子のエネルギーを低く設定する限りにおいては、真空蒸着法、ガス中蒸着法、MBE (molecular beam epitaxy) 法、プラズマCVD (chemical vapor deposition) 法、MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) 法等を記録層の成膜に適用することも効果的である。

【0202】さて、前記した(1) Kr-Xe混合ガス、(2) 高圧雰囲気、(3) 低パワー、(4) 基板バイアスマグネトロンスパッタ法を用いて作成したGeSbTe記録層324の上に、通常のマグネトロンスパッタ法を用いて、上側干渉層325、反射層326を順次形成してスパッタ室から取出した。この5層構成のディスクを、膜の設けられていない直径： $120\text{mm}$ 、板厚： $0.6\text{mm}$ のポリカーボネイト基板とUV硬化型接着層を介して貼合せ、本実施形態の効果を検証する為のサンプルとした。

【0203】また、比較例として、上記光ディスクと同一の層構成で作成方法が異なる光ディスクも作成した。

38

比較ディスクは、記録層の形成を通常のスパッタリング方法・条件で行ない、貼合せ構造にした後に、従来の製造工程に従って長円形ビームで初期結晶化したものである。ここで、比較例で用いた記録層のスパッタリング条件は、前記した本実施形態における記録層以外の膜のスパッタリング条件と同一であり、マグネトロンスパッタリング方法、スパッタガスとして純Arガス、ガス圧力として $0.67\text{Pa}$ 、ターゲットへの投入パワーは数 $10\sim$ 数 $100\text{W}$ 、基板は無バイアスとした。

【0204】本実施形態の光ディスクと比較ディスクとは以下の手段で光記録した。すなわち、波長が $650\text{nm}$ 、対物レンズのNAが $0.6$ の記録再生光学系を有する光ディスク評価システムを使用した。レーザスポットの $e^{-2}$ 径は約 $0.9\mu\text{m}$ である。一方、ディスクのトラックピッチは $0.74\mu\text{m}$ とビームスポットの $e^{-2}$ 径よりも小さい。このようなレーザ光を用いて、データ部に対して、線速 $6\text{m}/\text{秒}$ で、最短ビット長 $0.41\mu\text{m}/\text{bit}$ の8/16変調のランダムパターン信号を、隣接する各々10トラックのランドとグループに記録した。

【0205】本発明者は、初期結晶化をせずに光記録した本実施形態の図12のディスクと比較ディスクを透過電子顕微鏡(TEM)観察に供して、その記録状態を観察した。TEM観察は、記録部を切出した小片試料を作成し、UV接着層共々対向基板を剥がして取り除いた後に、基板を溶解して除去し、媒体膜部のみをメッシュに救い上げ、第1層のAuをイオンミリングにより除去して行った。

【0206】図13は、本実施形態の光ディスクの初期記録後のパターンを表す概略図であり、図14は、本実施形態の光ディスクの100回目のオーバーライト時(OW100)のパターンを表す概略図である。いずれにおいても、図中の $L_{i-1}$ 、 $L_i$ は各々 $i-1$ 、 $i$ 番目のランドトラック、 $G_i$ は $i$ 番目のグループトラック、Aは非晶質記録マーク部、Cは結晶質マーク間部、CBは結晶バンド幅、ABは結晶バンド間の非晶質バンドの幅、MWはマークの幅をそれぞれ表す。また、図13では、MWは明記していないが、同図のパターンでは、MWとCBは一致する。

【0207】一方、従来技術に従って作成した比較ディスクでは、初期結晶化を必要とするので、当然のことながら初期記録後もOW後も図14において非晶質バンドAB部が無く、結晶状態のネットワーク中に非晶質の記録マークが点在するパターンを呈した。

【0208】また、本実施形態のディスクに対してランダムデータを $12\text{m}/\text{s}$ の高速動作条件で記録し、同様に記録パターンのTEM観察を行った結果、OW後も図13に近いパターンを呈した。

【0209】これらの観察結果は、以下のように解釈出来る。すなわち、記録時には記録マークになる部分は溶

39

融し、その周囲は結晶化可能な温度帯に昇温される。線速が遅いか、OW回数が多いとマークエッジの結晶化可能な温度帯に昇温されている積算時間が長く、非晶質マークの周囲に結晶部が生成される。従って、本実施形態のディスクは、低線速であるほど、また、OW回数が増加するほど、図14に示したパターンに近づき、逆に高線速であるほど、また、OW回数が少ないほど、図13に示したパターンに近づく。

【0210】つまり、本実施形態の光ディスクは、いずれの場合にも、光検出側から見て、結晶部の反射率が非晶質部の反射率よりも低く調整された相変化光ディスクであって、記録状態が、トラック幅よりも狭い結晶バンド（結晶バンドと結晶バンドの間には非晶質のバンドが形成されている）中に、この結晶バンドと幅が等しいかあるいは狭い非晶質マーク列が形成されたパターンを有し、同時にアドレス部の相変化記録層は非晶質状態にあることを特徴とする。

【0211】以上、具体例を参照しつつ本実施形態の実施例について説明した。しかし、本実施形態はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0212】例えば、上記した具体例では、 $R_c < R_a$ の膜構造の媒体として、基板から  $ZnS-SiO_2/GeSbTe/ZnS-SiO_2/Al$  または  $AlMo$  膜をスパッタ成膜した4層構造のもの、または、これに  $Au$  半透明膜を挿入した5層構造のものを例示したが、本実施形態は  $R_c < R_a$  の媒体であれば何でも良く、また、記録層のスパッタ条件や初期化条件が本実施形態の実施にとって重要である他は、特に各層の膜材料、膜厚、記録膜以外の成膜方法・条件には制約されない。

【0213】例えば、五層膜構造の場合に、半透明層としては、 $Au$  の他に銀 ( $Ag$ )、銅 ( $Cu$ )、シリコン ( $Si$ ) などや、誘電体母材中に金属微粒子を分散した構造の膜を用いることができる。また、干渉層としては、 $ZnS-SiO_2$  以外に、 $Ta_2O_5$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlN$  等の誘電体膜材料、記録層としては  $GeSbTe$  の他に  $InSbTe$ 、 $AgInSbTe$ 、 $GeTeSe$  などのカルコゲン系膜材料、反射層としては  $AlMo$  の他、 $AlCr$ 、 $AlTi$  などの  $Al$  合金系膜材料などから適宜選択して用いることができる。

【0214】さらに、上述した具体例においては、光記録媒体の一例として光ディスクを例に挙げて説明したが、本実施形態はこれに限定されるものではなく、その他にも、例えば、光記録カードなど種々の形態の光記録媒体に同様に適用し、同様の効果を得ることができる。

【0215】本実施形態は、以上説明した形態で実施され、以下に説明する効果を奏する。

【0216】まず、本実施形態によれば、結晶部の反射率が非晶質部の反射率よりも低く設定された相変化光記録媒体の、アドレス信号やサーボ信号の品質を向上さ

40

せ、かつデータ部のジッタを初回記録時から低減できる。

【0217】また、本実施形態によれば、記録膜の初期結晶化という付加的な工程を経ることなく、*as-depo.* の状態で直ちに使用でき、かつ記録特性、高線返しオーバーライト特性に優れた相変化光記録媒体を提供できる。

【0218】その結果として、初期結晶化に必要な設備投資、運転費用、時間を削減し、より安価且つ高性能な光記録媒体を提供できる。

【0219】以上説明したように、本実施形態によれば、従来よりも高性能でしかも製造工程を簡素化することができる相変化光記録媒体を提供することができ産業上のメリットは多大である。

【0220】（第4の実施の形態）次に、本発明の第4の実施の形態について説明する。本実施形態においては、相変化記録媒体の記録層が独特の範囲の熱伝導率を有する点にひとつの特徴を有する。

【0221】本実施形態は上記した目的を実現する手段として、第1に、外部からの光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生ずる記録層を備えた相変化光記録媒体であって、非晶質状態の熱伝導率が  $0.8 W/mK$  以上  $6 W/mK$  以下であることを特徴とし、前記記録層は、アドレス部とデータ部とを有し、前記アドレス部は、実質的に非晶質状態であることを特徴とする相変化記録媒体を提供する。

【0222】相変化記録媒体のアドレス部には、ユーザによりデータは書き込まれない。つまり、アドレス部は、初期状態が保たれる。本実施形態においては、後に詳述する方法により堆積した記録層は、上記した熱伝導率を有し、アズデポ状態で直ちにデータの記録が可能であるので、初期結晶化工程を経る必要がなくなる。つまり、本実施形態の記録媒体は、製造後ユーザにより使用された後においても、アドレス部が上記した構成上の特徴を有する。

【0223】なお、本願明細書において、「実質的に非晶質状態」とは、光学的にみて非晶質といえる状態であることをいう。例えば、記録媒体の特性として重要な光反射率が、結晶スペースの反射率よりも非晶質マークの反射率に近い場合を指す。

【0224】または、本実施形態は、外部からの光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生ずる記録層を備えた相変化光記録媒体であって、前記記録層は、アドレス部とデータ部とを有し、前記データ部は、データを記録する前の未記録状態において実質的に非晶質状態であって、且つその熱伝導率が  $0.8 W/mK$  以上  $6 W/mK$  以下であることを特徴とする相変化記録媒体を提供する。

【0225】つまり、本実施形態の媒体は、初期結晶化工程を経る必要がないので、データ部にデータが書き込

41

まれる前の未使用状態であれば、本実施形態の媒体のデータ部は、上記したような構成上の特徴を有する。

【0226】ここで、前記熱伝導率が $2\text{ W/mK}$ 以上 $4\text{ W/mK}$ 以下であることがさらに望ましい。

【0227】また、前記記録層は、 $\text{GeSbTe}$ または $\text{AgInSbTe}$ を主成分とすることが望ましい。

【0228】本発明者は、アズデポ (as-depo. : 堆積したままの状態) の非晶質部の熱伝導率が上記した範囲に調整されている記録媒体においては、初期結晶化工程を経ずにアズデポ非晶質状態のままで記録しても良好な記録特性が得られることを見出した。

【0229】上記した本実施形態の相変化記録層は、初期状態すなわち記録層をスパッタ法などにより堆積したままの状態での非晶質部の熱伝導率は、従来の相変化記録層の非晶質部の熱伝導率よりも低いこと、制御範囲が広いことを特徴としている。従来よりも熱伝導率が低く設定されていることで、光学的に $Aa$ が小さく調整されている場合でも非晶質部の温度は上がり易く、良好な消去特性が得られる。また、本実施形態の相変化記録層はその作成の仕方によって幅広い範囲で熱伝導率が制御可能なので、熱応答設計の自由度が向上する。

【0230】本実施形態は基本的には材料物性に関するものであるが、所定の熱伝導率を得るためには製造方法が重要なので、以下に本実施形態の相変化記録媒体の製造方法の概要を説明する。

【0231】相変化記録に使用される記録層は通常はスパッタ法で成膜され、成膜直後には非晶質状態にある。スパッタリング法は、高エネルギーのアルゴン ( $\text{Ar}$ ) イオン衝撃により、ターゲット面からスパッタ放出されたスパッタ粒子 (気相) が基板面上にランダムに到着し、ランダムな状態 (液相) で表面をマイグレートした後に膜という固相状態に転移して所定の膜を作成するという技術である。スパッタ粒子が気相から固相へ転移する際の冷却速度は通常 $10^{12}\text{ K/秒}$ 程度である。即ち、数 $\text{eV}$  (数万 $\text{K}$ ) のランダム状態から室温の固相に変化するに要する時間は $10$ ナノ秒程度であり、融点から結晶化温度の間の温度帯を通過するに要する時間 (結晶化保持時間) は高々 $1$ ナノ秒程度と推定される。

【0232】一方で、 $\text{GeSbTe}$ 、 $\text{InSbTe}$ 系記録層の結晶化時間は、数 $10$ ナノ秒である。膜が結晶化する条件は、膜の結晶化時間が前記した結晶化保持時間よりも短いことであるので、スパッタ成膜直後の記録層は非晶質状態になる訳である。ここで重要なのは、成膜直後の非晶質状態が、光記録で形成される非晶質状態とは異なるということである。何故ならば、光記録時の冷却速度は、ビームの線速、媒体の層構造にも依存するが、典型的には $10^{10}\text{ K/秒}$ 程度であり、スパッタ成膜過程の冷却速度よりも二桁程度遅いからである。熔融状態 (スパッタ成膜におけるマイグレーション過程と光記録時の熔融過程の両方を意味する) からの冷却速度の

42

違いは、ランダムネスに反映される。即ち、冷却速度が速い程ランダムネスは高く、冷却速度が遅い場合にはマクロスコピックにはランダムだが、近距離秩序を有する微細構造を呈する。

【0233】この微細構造の違いは、熱伝導率に反映される。一般的に、熱伝導率はランダムな状態の方が低い。これは熱伝導が格子振動による場合でも電子伝導による場合でも、ランダム系の方が散乱が大きい為である。従って、非晶質状態と結晶状態とを比較すると、非晶質状態の熱伝導率の方が明らかに低い。非晶質状態中に近距離秩序 (ナノクリスタルと言っても良い) を含有する場合には、単純な重み付き平均を取れば、非晶質状態と結晶状態の中間的な値の熱伝導率を示すと考えられる。

【0234】しかし、本発明者は、詳細な熱伝導測定の結果、ナノクリスタルを含有する非晶質の方が、ナノクリスタルを含有しない非晶質に比較して、反って熱伝導率が低いことを発見した。推定される理由は幾つか有るが、ナノクリスタルを含有する非晶質の方が、ナノクリスタル付近での非晶質部のダングリングボンドが多いというのが一つの有力な理由である。もう一つの理由は、非晶質部よりも熱容量の低いナノクリスタル部で熱吸収が発生して、全体としての熱伝導を阻害するというメカニズムを挙げることが出来る。

【0235】本実施形態の熱伝導率を有する記録層を具備する相変化記録媒体を形成する具体的な方法は、スパッタプロセスにおけるスパッタ粒子の冷却速度を低下させて、堆積直後の非晶質状態を光記録で形成される非晶質状態に近づけることである。スパッタ直後の非晶質状態を光記録で形成される非晶質状態に近づける為には基板上に入射するスパッタ粒子のエネルギーを低下させるか、表面マイグレーションの時間を長く制御する。より具体的には、スパッタガスとして $\text{GeSbTe}$ 系スパッタ粒子に対する冷却効果が通常用いられるアルゴン ( $\text{Ar}$ ) ガスよりも顕著なクリプトン ( $\text{Kr}$ )、キセノン ( $\text{Xe}$ ) もしくはそれらの混合ガスを用いるか、基板に軽くバイアスを印加して表面マイグレーションを助長する等の方法が効果的である。この様にして形成したディスクはスパッタ成膜直後の状態が、光記録で形成される非晶質状態に近い。従って、ナノクリスタル含有非晶質に特有の低い熱伝導率を呈する。

【0236】以下、図面を参照しつつ本実施形態の実施例について説明する。

【0237】図15及び図16は、本実施形態の実施例にかかる相変化記録媒体の断面構造を例示する概念図である。これらの図面においては、同一の機能を有する部材は同一の符号で示した。図15は、典型的な $\text{LtoH}$ 構造の媒体を表し、図16は典型的な $\text{HtoL}$ 構造 ( $Rc > Ra$ ) の媒体を表す。

【0238】図15、図16において、401はトラッ

43

キンググループの設けられたポリカーボネイト基板、402は半透明膜、403は下部干渉膜、404は記録層、405は上部干渉膜、406は反射膜である。

【0239】図17は、記録媒体の平面構成の一例を表す概念図である。すなわち、同図は、DVD-RAMの平面構成を表し、下側はディスクの全体構造図、上側はその一部拡大図である。ディスクには、「ランド・トラック」と「グループ・トラック」とが交互に形成され、円周上に沿って複数の「セクタ」に分けられている。それぞれの「セクタ」の先端部には「ヘッダ部」すなわち「アドレス部」が設けられている。「ヘッダ部」には、アドレスなどのセクター情報がプリビット列として設けられる。この「ヘッダ部」にはデータの記録再生動作は行われず、データの記録再生動作は「データ部」に行われる。

【0240】従って、記録媒体の「ヘッダ部」は、製品を出荷した後にその結晶或いは非晶質状態が変化することはない。いいかえると、仮に媒体の初期状態が非晶質状態の場合には、「ヘッダ部」は非晶質状態のまま維持される。逆に、従来の媒体のように、結晶化工程を経る場合には、この「ヘッダ部」は結晶状態のまま維持されることとなる。

【0241】そして、後に詳述するように、本実施形態の記録媒体は、初期結晶化工程を経ないので、この「ヘッダ部」が実質的に非晶質状態にあり、しかもその熱伝導率が従来にない独特の範囲にある。

【0242】または、本実施形態の記録媒体は、未使用状態にあっては、「データ部」も同様に実質的に非晶質状態にあり、しかもその熱伝導率が従来にない独特の範囲にある。

【0243】本実施形態の相変化記録媒体は、以下の手順で作成することが出来る。まず、ポリカーボネイト基板1は、通常の光ディスク基板のマスタリングプロセスにより作成可能である。例えば、板厚0.6mm、直径120mm、トラックピッチ0.6 $\mu$ m、グループ深さ70nmの形状を有する。

【0244】各層の形成は、例えばマグネトロンスパッタリング装置を用いて実施可能であり、基板401のグループ面上に順次、図15の場合には、例えば膜厚10nmのAu半透明膜402、膜厚80nmのZnS-SiO<sub>2</sub>下部干渉膜403、膜厚20nmのGeSbTe記録層404、膜厚30nmのZnS-SiO<sub>2</sub>上部干渉膜405、膜厚100nmのAl合金反射膜406をスパッタリング成膜する。図16の記録媒体の場合には、例えば膜厚120nmのZnS-SiO<sub>2</sub>下部干渉膜403、膜厚15nmのGeSbTe膜404、膜厚20nmのZnS-SiO<sub>2</sub>上部干渉膜405、膜厚10nmのAu反射膜406をスパッタリング成膜して得ることが出来る。

【0245】各層成膜後の媒体は、スパッタ装置から取

44

出した後、例えばブランク基板と貼り合わせるにより、相変化記録媒体を得ることができる。

【0246】本実施形態においては、上記した作成手順の中で、記録層の形成条件と上下の干渉膜の形成条件とを調節することによって、従来よりも低い非晶質の熱伝導率と、広い範囲での非晶質の熱伝導率の制御を行う。具体的には、(1)記録層の形成時に、従来技術で用いられるArガスの代りに、Ge、Sb、Te系スパッタ粒子に対する冷却効率の高いKr、Xe、Kr-Xeガスを使用すること、(2)スパッタ粒子の輸送過程での冷却を促進する為に、ガス圧力を従来技術の典型値である0.25~0.67Paよりも高めに設定すること、(3)GeSbTeターゲットへの入力を低めに設定して陰極降下電圧を低下しスパッタ粒子の放出エネルギーを抑制すること、(4)成膜中に基板ホルダーに弱いRFバイアスを印加してスパッタ粒子の基板上でのマイグレーション時間を長くすること、(5)成膜時にポリカーボネイト基板の熱変態温度未満の温度領域で基板を加熱すること、及びこれらの適当な組合せの条件を採用する。

【0247】上記条件の採用により、スパッタ粒子の基板上での冷却速度を低下させ、アズデボの記録層中に近距離秩序を有する微結晶核を生成することができる。それによって、アズデボ非晶質部の熱伝導率を従来よりも低くできる。同時に、スパッタ粒子の基板上での冷却速度を成膜条件で制御することによって、幅広い範囲で非晶質部の熱伝導率を制御することが出来る。

【0248】記録層中への近距離秩序の形成は、上記した記録層の成膜条件の調整に加えて上下の干渉膜の成膜条件に工夫を施すことでも可能である。具体的には、干渉膜の形成を、通常用いられるガス圧力よりも低い圧力において実施すること、スパッタ入力パワーを通常の数100W~数kWよりも高めに設定することなどである。この様にして形成した干渉膜は、圧縮性の応力を示し、記録層の体積収縮を助長する。記録層は、同一原子数で比較した場合に、結晶部の体積の方が非晶質部の体積よりも小さい。従って、上下の膜から体積収縮を助長する作用があると、記録層中に非晶質部よりも体積の小さい近距離秩序を形成し易くなる。

【0249】本発明者は、上記した手段で図15及び図16に表した相変化記録媒体を形成した。また、その効果を明確化するために、比較例として従来の成膜方法を用いて同様の断面構造を有する比較用の相変化記録媒体を作成した。ここで、従来の成膜方法とは、例えば記録層の形成にArガスを用い、ガス圧力を0.4Pa程度とし、スパッタ入力を数100Wとし、上下干渉膜の形成時に0.67Pa程度のガス圧力、数100Wのスパッタ入力を選択したことを意味する。

【0250】以下、本実施形態の成膜方法により作成した図15の構造の媒体を本実施形態の「ディスク1」、



45

本実施形態の成膜方法で作成した図16の構造の媒体を本実施形態の「ディスク2」、従来の成膜方法で作成した図15の構造の媒体を「比較ディスク1」、従来の成膜方法で作成した図16の構造の媒体を「比較ディスク2」と略記する。

【0251】上述した手法で作成した本実施形態の相変化記録媒体と比較の為の従来技術の相変化記録媒体の記録層の熱伝導率の測定は、「高速時間分解（ピコセカンド）熱反射率測定法」によって実施した。これは、通商産業省・工業技術院・計量研究所・計測システム部・計測情報研究室の馬場らのグループが開発した手法であり、その詳細は、例えば、Proc. Thermophysical Properties 17, p43, Proc. EUROTHERM' 57 "Microscale Heat Transfer" 等に開示されている。

【0252】この測定法は、物質の反射率が物質の温度に依存するという光熱物性を利用している。反射率の温度に対する変化は、物質の種類に依存するが、例えばAlの場合は $10^{-5}$  ( $K^{-1}$ ) 程度の絶対反射率の変化を示す。この現象は、物理的には、格子の熱振動が電子状態に微妙に影響を与えることに起因する熱反射率の変化として説明できる。この測定法では、物質の表面加熱の手段としてピコセカンド程度のパルス幅のポンプ光を用いる。パルス光照射により表面温度が上昇し、反射率が変化し、一般的に増加する。ポンプ光をオフすると、表面から試料の厚さ方向に熱が拡散し、表面温度が低下して反射率が低下する。数10nmの薄膜試料では、膜厚方向の熱拡散の時定数は膜の熱伝導率に依存し、数10ピコ秒から数ナノ秒の間の値を示す。ポンプ光オフ後の表面反射率の変化を、表面が加熱しない程度の低いパワーのプローブ光でモニターすると、膜厚方向への熱拡散の時定数が測定される。この時定数から膜厚方向への熱浸透率に変換し、さらにそれを熱伝導率に換算（膜厚方向への一次元熱伝導と仮定）すれば熱伝導率の値を得ることができる。

【0253】高速時間分解（ピコセカンド）熱反射率測定法は、膜厚が数10nmの薄膜試料の熱伝導率を精度良く測定することができる世界唯一の手法である。例えば、従来良く用いられてきた「光交流法」などと比較すると、測定値の信頼性は格段に高い。元来、光交流法は、数100 $\mu$ m程度の膜厚の試料の熱伝導測定用開発されたものである。しかし、数10～数100nmの厚みの薄膜試料に適した測定手法が無かったために、薄膜に対しても光交流法を適用せざるをえなかった、ということが実態であった。光交流法によって相変化記録媒体に使用される膜材料の熱伝導率を測定した例は、例えば、Jpn. Appl. Phys. 28-3, pp. 123-128 に開示されており、本実施形態に関連するGeSbTe記録層の非晶質部の熱伝導率の測定値として、0.58W/mKという値が明示されている。この測定値は、同文献に開示されているZnS-SiO<sub>2</sub>の熱伝導率よりも低い点、G

46

eSbTe膜の結晶部の熱伝導率と同一の測定値である点、及び、Ge、Sb、Te各々のバルクの熱伝導率のいずれより著しく低い点、で甚だしく疑わしい。

【0254】本発明者も光交流法による測定の追試を試みたが、実際の相変化記録媒体に用いられる数10nm厚の試料では測定値が大きくばらついて全く有意な測定は出来なかった。さらに、光交流法が適用可能とされる数10 $\mu$ m厚の試料について測定した場合においても、測定値のバラツキはプラスマイナス数10%を超え、信頼性あるデータの取得は不可能であった。

【0255】これに対して、高速時間分解（ピコセカンド）熱反射率測定法は、前述したように、試料の膜厚方向への熱拡散を高速時間分解測定するもので、ポンプ光により試料表面を加熱した後、プローブ光により試料表面反射率の変化をピコセカンドオーダーで観察するものである。表面加熱後、熱が膜厚方向に拡散していくと表面温度が低下して熱反射率が低下する挙動を精密測定する手法である。熱反射率感度の高い、例えばAl等に対する測定精度が特に高いが、全ての膜材料に対して有用な手法である。何故ならば、反射率の低い例えば透明な材料に対しても、表面にAl薄膜をコートすれば、透明な薄膜材料の膜厚方向への熱拡散に伴うAlコート膜表面温度の時間変化を調べることによって、透明な薄膜材料の熱伝導率を知ることが出来るからである。

【0256】本発明者は、数10nm厚の薄膜試料を用いて熱伝導率の詳細な測定を行った。熱伝導率の測定には、図15及び図16のディスクサンプルと、別途記録層のみを例えばSiウェーハ上に作成し、その上に熱反射率測定用のAl膜をコートした試料を用いた。後者の場合は、Si上に膜厚100nmのGeSbTe膜を前述した本実施形態の成膜方法もしくは従来技術の成膜方法で形成し、連続して例えば膜厚20nmのAl膜をコートした。前者のディスクサンプルを直接用いる場合は、貼り合せた対向ブランク基板を剥離後、テープをAl合金系反射膜側に貼り付けてピールオフする等の方法で記録層を露出し、その上に膜厚10～20nm程度のAl膜をコートした。

【0257】測定の結果、前者及び後者の熱伝導率は、プラスマイナス5%の範囲内で一致した。本明細書においては、測定値として、後者即ちSiウェーハ上に作成した試料を用いた場合の値を示す。

【0258】従来技術で作成した記録層の非晶質状態の熱伝導率は、典型的には7 (W/mK) であり、形成条件に依存して6.8～7.2 (W/mK) の範囲の値を示した。また、結晶状態の熱伝導率は、従来の記録層においても本実施形態の記録層においても、8.8～10.1 (W/mK) の範囲にあり、従来の記録層の非晶質状態の熱伝導率の1.3～1.4倍程度の値を示した。

【0259】一方、本実施形態の記録層の熱伝導率は、

アズデポ状態すなわち非晶質状態で $0.8 \sim 6$  ( $W/mK$ ) の範囲にあった。この範囲内での値の変動は、記録層の作成方法、即ち非晶質中に含まれる微細結晶核のサイズや含有比率に依存するものと考えられる。

【0260】本実施形態の記録層は、非晶質状態において微細結晶核を有すると推測されるので、その熱伝導率は、従来の記録層における非晶質状態の熱伝導率と、結晶状態の熱伝導率との中間的な値を示すことが予測された。これに反して、本実施形態の記録層が非晶質状態において、従来の結晶状態と非晶質状態のいずれよりもかなり低い値を示した原因は、前述したように、微細結晶核界面でのダングリングなどに起因して熱抵抗が高いことであると推測される。

【0261】図18は、熱伝導率( $\kappa$ )の測定値と、図15の構造のディスクサンプルを用いて測定したDC消去率との関係を表すグラフ図である。

【0262】DC消去率の測定は、以下の方法により実施した。すなわち、図15の構造のディスクを、波長 $650\text{nm}$ の光源とNAが $0.6$ の対物レンズを有する評価システムにセットする。そして、線速 $10\text{m/秒}$ で回転し、最適記録パワー(この場合には $10 \sim 13\text{mW}$ )で $11\text{T}$ 相当のマークを記録した後、CNRを測定し、消去パワー( $4 \sim 6\text{mW}$ )をDC的に照射して、 $11\text{T}$ キャリアレベルの低下量を測定した。ここで、記録層の初期結晶化は、本実施形態のディスク及び従来技術のディスク共に行わなかった。

【0263】図18において、黒丸は本実施形態の相変化記録媒体の熱伝導率 $\kappa$ とDC消去率のプロット、白丸は従来技術の相変化記録媒体のそれを表す。従来技術のディスクでは、DC消去率は高々 $5\text{dB}$ 程度であり、消去特性が極めて悪かった。それに比較して、本実施形態のディスクにおいては、 $\kappa$ が $0.8 \sim 6\text{W/mK}$ の範囲で $35\text{dB}$ 以上の高い消去率が得られた。特に、 $\kappa$ が $2 \sim 4\text{W/mK}$ の範囲では、 $40\text{dB}$ 以上の極めて高い消去率が得られた。これは、本実施形態の相変化記録媒体では、記録層の非晶質状態の熱伝導率 $\kappa$ が従来技術よりも低く調整されているために、同じ光吸収率でもより高い温度に昇温保持される時間が長いためであると考えられる。

【0264】図19は、無初期化・初回記録の $3\text{T}-\text{CNR}$ と熱伝導率 $\kappa$ との関係を示すグラフ図である。同図においても、黒丸が本実施形態、白丸が従来技術のデータをそれぞれ表す。図19から明らかなように、従来の媒体のCNRは $20\text{dB}$ 程度と低いのが、本実施形態の相変化記録媒体においては、無初期化の状態でも初回記録から $52\text{dB}$ 程度の極めて高いCNRが得られる。これは、本実施形態の記録層は、アズデポ状態においても非晶質中に近距離秩序の微結晶核が存在し、アズデポ状態での初回記録においても高速に結晶スペースの形成が進んだためであると推測される。そして、本実施形態の媒

体においては、微結晶化核の存在が、前述したメカニズムによって熱伝導率に反映したものと考えられる。

【0265】以上の説明から明らかなように、本実施形態の相変化記録媒体は、記録層の堆積後に初期化工程が不要であり、アズデポ状態の初期状態を非晶質として直ちに使用することが可能である。

【0266】図16に表したHt o L媒体においても上記と同様の評価を行い、図15の媒体と $2\text{dB}$ 程度の差異の範囲内で同様の結果が得られた。つまり、本実施形態は、Lt o H及びHt o Lのいずれの構成の媒体に対しても効果を奏することが分かった。但し、Ht o L媒体を無初期化状態で使用する場合は初期反射率が低いので、アドレス信号、サーボ信号の品質はLt o H媒体を無初期化で使用する場合に比較すると劣る。従って、図16の記録媒体を実施する際には、非晶質部の反射率を $10\%$ 程度と高めに設定してサーボが安定するように調整することが望ましい。

【0267】上記実施例では、記録層としてGe Sb Te膜を使用した場合について例示したが、本実施形態はGe Sb Teに他の元素を添加した場合でも適用出来、熱伝導率 $\kappa$ の値は数%ずれるのみで、概ね効果的な $\kappa$ の範囲は $0.8 \sim 6\text{W/mK}$ であった。

【0268】以上例示した具体例は、Ge Sb Te系の記録層を用いた場合であるが、本実施形態は、Ag In Sb Teを用いた場合にも同様に適用することができる。すなわち、Ge Sb Te系の典型的組成は、Ge :  $0.22$ 、Sb :  $0.22$ 、Te :  $0.56$ 付近であるのに対して、Ag In Sb Te系の典型的な組成は、例えば、Jpn. Appl. Phys.、32、pp. 5241-5247 に開示されているように、Ag :  $0.08$ 、In :  $0.13$ 、Sb :  $0.49$ 、Te :  $0.30$ 付近である。つまり、いずれもSb、Teが主成分であり、熱伝導率 $\kappa$ が $10\%$ 程度ずれた範囲でGe Sb Teと同等の良好な特性が得られた。

【0269】さらに詳しくは、記録層の材料としては、上記の他にも、カルコゲン系の金属化合物、例えばGe-Sb-Te、Ag-In-Sb-TeやそれらにC、r、V、N等を適宜微量添加した材料を用いることができる。相変化記録媒体として好ましい組成範囲は、結晶化温度以上の温度における高速結晶化と室温付近における非晶質状態の熱的安定性とを両立する組成範囲である。

【0270】図20は、Ge Sb Te系3元合金系における結晶化時間の分布を例示したグラフ図である。同図においては、結晶化時間が短いほうが高速で結晶化が可能である。

【0271】図21は、Ge Sb Te系3元合金系における結晶化温度の分布を例示したグラフ図である。同図においては、結晶化温度が高いほうが非晶質状態が熱的に安定であるといえる。

49

【0272】図20や図21のデータは、例えば J. Appl. Phys., 69(5), pp. 2849-2856(1991)に開示されている。これらの図から分かるように、高速結晶化と非晶質状態の安定性が両立する組成範囲は、GeTeとSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>との二つの金属化合物組成を結ぶ線上で、GeTe:Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の比率が5:2から1:6の間の組成線分を中心にGe, Sb, Teの組成範囲が各々プラスマイナス5原子%の組成範囲である。

【0273】図22は、Ag-In-Sb-Te系4元合金における望ましい組成範囲を表すグラフ図である。すなわち、同図には、(AgSbTe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(In<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>と表した組成式のxとyがそれぞれグラフの横軸と縦軸にプロットされている。同図においては、符号Bで表した組成範囲が記録層として望ましく、符号Aで表した組成範囲は記録層の材料としてさらにより望ましい。すなわち、x=0.37~0.42, y=0.62~0.79で示される組成範囲が望ましい組成範囲である。

【0274】以上詳述したように、本実施形態によれば、アズデボ状態から直ちに高いCNRでの記録が可能となるので、相変化記録媒体の製造工程から初期結晶化工程を除外することができる。その結果として、製造コストを低減させ、相変化記録媒体を広く普及させることができるようになる。

【0275】(第5の実施の形態)次に、本発明の第5の実施の形態について説明する。本実施形態においては、相変化記録媒体の記録層をスパッタリングにより形成する際の条件を独特の範囲とすることにより、初期結晶化工程が不要となるような製造方法を提供する。

【0276】すなわち、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記基板上に前記記録膜をスパッタリングにより堆積する際に、ターゲットに印加する電圧V<sub>dc</sub>とターゲット構成元素のスパッタ閾値電圧V<sub>th</sub>との関係をV<sub>th</sub><V<sub>dc</sub>≤10V<sub>th</sub>とすることを特徴とする相変化記録媒体の製造方法を提供する。

【0277】ここで、本実施形態の望ましい実施例として、前記電圧V<sub>dc</sub>と前記スパッタ閾値電圧V<sub>th</sub>との関係を3V<sub>th</sub>≤V<sub>dc</sub>≤8V<sub>th</sub>とすることを特徴とする。

【0278】また、前記スパッタリングの際に生成される負グローブプラズマ中のイオン密度N<sub>i</sub>が、10<sup>11</sup>(cm<sup>-3</sup>)<N<sub>i</sub>なる範囲にあることを特徴とする。

【0279】また、前記記録膜は、GeSbTeまたはAgInSbTeを主成分とすることを特徴とする。

【0280】一方、本実施形態の相変化記録媒体の製造装置は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板上に前記記録膜をスパッタリングにより堆積するため

50

のターゲットと、前記ターゲットに電力を印加して負グローブプラズマを生成するための電源と、前記負グローブプラズマの密度を高めるために設けられたプラズマ密度増加手段と、を備えたことを特徴とする。

【0281】本発明者は、本実施形態の目的を実現するために、アズデボの非晶質状態を初期化プロセスの後の光記録で形成する非晶質状態に近づけるべく、記録層のスパッタ条件とスパッタ方法を検討した結果、上記した発明に至った。相変化記録層を形成する際に用いられるターゲットの構成元素としては、Ge, Sb, Te, Ag, Inが代表的である。これらの元素のスパッタ閾値電圧(V<sub>th</sub>)は、元素の種類とスパッタガスの種類に依存するが、概ね20eV前後の値を示す。従来は、成膜速度を速めるために、典型的なV<sub>dc</sub>の値は300V~600Vとされ、V<sub>th</sub>の15~30倍の値が採用されていた。本発明者は、記録層のスパッタ条件を詳細に変えながら、初期化プロセス無しの記録層の記録特性、特に初期化無しで初回記録した際の反射率の変化量に着目して実験を行った結果、従来用いられていたV<sub>dc</sub>よりもかなり低いV<sub>dc</sub>の範囲で良好な無初期化記録特性が得られることを見出した。

【0282】すなわち、無初期化状態すなわちアズデボ状態で実用的に十分な初回記録特性が得られるV<sub>dc</sub>の範囲は、V<sub>th</sub><V<sub>dc</sub>≤10V<sub>th</sub>である。ここで、V<sub>dc</sub>は、一般的には気体放電において、放電陰極と負グローブプラズマとの間に印加する電圧である。スパッタリングにおいては、ターゲットが陰極に相当し、負グローブ中の正イオンは陰極降下部でターゲット方向に加速され、ほぼV<sub>dc</sub>に相当するエネルギーでターゲットに入射し、ターゲット物質をスパッタ放出する。V<sub>dc</sub>はDC放電でもRF放電でも存在し、RF放電の場合にはしばしば「自己バイアス電圧」とも呼称される。V<sub>th</sub>はターゲット物質がスパッタ放出する閾値エネルギーであり、ターゲットに入射するイオンのエネルギーがV<sub>th</sub>未満の領域では実質的なスパッタ放出は起こらないことを意味する。

【0283】本発明者は、本実施形態に至る過程で、アズデボから光照射を繰返した場合の記録層の微細構造の変化の様子を詳細に調べた。この調査においては、記録層の成膜は従来技術に従い、V<sub>dc</sub>>10V<sub>th</sub>の条件、より具体的にはV<sub>dc</sub>=400Vの条件で行った(V<sub>th</sub>については後記する)。アズデボの非晶質状態に結晶化レベルの強度の光照射を繰返すと徐々に記録層が結晶化し、反射率が非晶質レベルから結晶レベルに遷移し、100回以上の繰返し照射で完全に結晶化レベルに移行する。非晶質と結晶の中間状態の反射率を持つ媒体の記録層と、アズデボの非晶質の記録層、及び200回光照射を繰返して完全に結晶化した記録層の各々を高分解能の透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した。

【0284】その結果、アズデポの非晶質の記録層においては、特に微細構造は見えず、電子線回折パターンも非晶質特有のハローパターンを呈した。一方、完全に結晶化した記録層は、粒径50nm程度の結晶粒の集合体であり、電子線回折もスポッティなパターンを呈した。これらの構造は、従来から良く知られている構造である。

【0285】これに対して、媒体反射率が非晶質レベルと結晶レベルの中間に位置する中間状態は、数nmの微細な結晶核が非晶質中に点在する構造を呈し、光照射回数に応じて、結晶核の密度の増加と、結晶核の粒成長が起こっている様子が観察された。本発明者は、この結果から、アズデポで微細結晶核が点在する構造の記録層が形成出来れば、アズデポ状態から記録が出来る、という着想に至った。

【0286】アズデポの非晶質状態中に微細結晶核を形成すべく、記録層のスパッタ条件とスパッタ方法とについて検討した結果、スパッタ中のVdcを本実施形態に規定する範囲に制御すればアズデポから記録が可能なことを見出した。相変化記録層を形成する際に用いられるターゲットの構成元素は、Ge, Sb, Te, Ag, Inが代表的である。これらの元素のスパッタ閾値電圧(Vth)は、元素の種類、スパッタガスの種類に依存するが、12~30eV前後の値を示す。表1に上記した各元素のVthを各種希ガスに対して示す。

【0287】

表1. スパッタ閾値エネルギー (Vth: eV)

	スパッタガス				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Ge	30	28	25	22	19
Sb	25	23	20	18	16
Te	24	23	20	16	15
Ag	20	17	15	14	12
In	22	20	18	17	15

表1のデータは、スパッタリングイールドの報告値と、本発明者が行った成膜速度とVdcとの関係を調べた実験結果の内挿値(成膜速度が実質的に"0"になるVdc)をまとめたものである。

【0288】多成分系の材料、多成分系のスパッタガスを用いる場合には、表1の値の相加平均を用いれば良い。又、微量添加元素、酸素、窒素、水素などの反応性ガスの微量添加は表1の値には大きな影響は与えない。

【0289】従来は、成膜速度を速めるために、典型的なVdcの値は、400~600VとVthの10数倍以上の値が採用されていた。これに対して、本発明者は記録層をスパッタする際のVdcを変えながら媒体を試作し、結晶化レベルの光を1回照射した後の反射率に着目して実験を繰り返した結果、従来用いられていたVdcよりもかなり低いVdcの範囲で、記録層中への微細な結晶核の生成と、それによる良好なアズデポ記録特性

が得られることを見出した。有意な高速初期化特性が得られるVdcの範囲は、 $Vdc \leq 10Vth$ であった。VdcがVth以下では膜が形成されないで、Vdcの下限がVthであることは言うまでもない。

【0290】 $Vth < Vdc \leq 10Vth$ なる範囲に調整するとアズデポ非晶質中に微細な結晶核が生成される理由は以下の通りである。すなわち、前述したように相変化記録層は、その結晶化温度以上で融点未満の温度帯では結晶化が進行する。記録層が結晶化温度以上で融点未満の温度帯に保持される時間を「結晶化保持時間」と呼ぶが、この結晶化保持時間が、記録層の材料毎に特有の「結晶化時間」よりも十分に長ければ記録層は完全に結晶化し、短ければ殆ど結晶化しない。

【0291】ここで、結晶化時間は、アレニウス式もしくはジョンソンメールアブラミ式における結晶化の時定数に相当する。スパッタリングの過程を考えると、ターゲットからスパッタ放出されたスパッタ粒子(Ge, Sb, Te, Ag, In及びそれらのダイマー、トリマー等)は、数eV程度(数万K)のエネルギーを有する気相の状態で基板上に入射し、薄膜という固相状態に変態する。気相から固相へ変化する際にも、融点未満から結晶化温度の結晶化可能温度帯を通過するが、従来のVdc条件では、基板へ入射する際のスパッタ粒子のエネルギーが極めて高かったために、基板上でのスパッタ粒子の冷却速度が極めて早く、結晶化保持時間が記録層の結晶化時間よりもはるかに短すぎた。それゆえ、従来技術で形成した相変化記録層のアズデポ状態においては、結晶核は存在せず、極めてランダムネスの高い非晶質状態になっていた。このようなアズデポ非晶質の膜は結晶化するに多大な時間を要する。

【0292】これに対して、本実施形態のVdcの範囲を用いると、ターゲットから放出するスパッタ粒子のエネルギーが低下するため、基板に入射するスパッタ粒子のエネルギーも低下する。その結果として、スパッタ粒子の基板上での冷却速度が低下し、気相から固相へ変化する際の結晶化保持時間が長くなって微細な結晶核が生成される。そして、このような微細結晶核の存在によって、光照射を1回するだけで完全に結晶化することができ

る。

【0293】前述したように、良好な高速初期化特性を得るためには、 $Vth < Vdc \leq 10Vth$ とするのが良いが、これらの範囲は従来用いられてきたVdcよりも低い。しかし、単純にVdcを低く設定すると、記録層の成膜速度が低下してスパッタ工程の生産効率上好ましくない。工程全体の効率を向上させるためには、Vdcは良好なアズデポ記録特性が得られる範囲に設定しつつ、スパッタ工程の生産効率の低下分(成膜速度の低下分)を初期化工程削減効果が上回るように、工程全体のコストを上げずにスループットを高めるか、もしくは工程全体のスループットを損ねることなくコストを低減化

53

すること重要である。工程全体の効率は、製造規模、ディスク1枚当りの製造時間などを前提とする設計事項なので一義的には決まらないが、本発明者の実験（後に詳述する）からは、 $V_{th} < V_{dc} \leq 10 V_{th}$ の範囲全体に亘り、工程全体の効率が向上するという結果が得られている。

【0294】また、スパッタ工程の生産効率の向上はスパッタ工程自体に更なる工夫を施すことでも実現出来る。例えば、 $V_{dc}$ は良好な無初期化初回記録特性が得られる範囲に設定しつつ、ターゲットに流入するイオン電流密度（ $I_i$ ）の増加、即ち負グローブプラズマ中のイオン密度（ $N_i$ ）の増加を試みる事が挙げられる。ここでスパッタ放出量は、スパッタリングイールドを $\gamma$ 、ターゲット面積を $S_t$ とおくと、 $\gamma(V_{dc}) \cdot I_i \cdot S_t$ と表すことが出来る。 $\gamma(V_{dc})$ は、 $\gamma$ が $V_{dc}$ （ターゲットに入射するイオンのエネルギーに比例する）の関数であることを表わし、 $\gamma(V_{th}) = 0$ である。また、 $I_i$ と $N_i$ との間には、 $I_i = e \cdot N_i \cdot v_i / 4$ なる関係がある。ここで、 $e$ は素電荷量、 $v_i$ は負グローブプラズマ中のイオンのランダム速度である。従って、 $V_{dc}$ が低くても $N_i$ が高ければ高い成膜速度を実現することが可能である。 $V_{dc}$ を低い値に保持したまま $N_i$ を増加させる手段としては、マグネトロンプラズマ用磁石の磁界強度の増加、プラズマ励起電源の高周波数化、ホローカソード電子源、イオン源、誘導結合プラズマ生成コイル、などの補助的なプラズマ密度増加手段を挙げることが出来る。また、エネルギー制御可能な高密度プラズマ源としてECRプラズマ、ヘリコンプラズマなどを用いることも効果的である。

【0295】これらの手段を適用して実験を繰り返した結果、 $N_i$ が $10^{11} (cm^{-3}) < N_i$ に調整されている場合に良好な無初期化初回記録特性を保持したまま、高速成膜が可能であることを見出した。 $N_i$ の下限は、実用的な成膜速度、例えば $V_{dc}$ が $2 V_{th}$ 程度の低い値の場合でも $0.5 nm/秒$ 以上であり、 $V_{dc}$ が $10 V_{th}$ の場合には $2 nm/秒$ 程度の十分に速い成膜速度を得る為の条件である。 $N_i$ に特に上限は無いが、プラズマ密度の過度な増加は基板の加熱を誘発するので、好ましくは $N_i < 10^{12} (cm^{-3})$ とするのが良い。本実施形態の相変化記録媒体の製造装置ではプラズマ密度増加手段を設けているので、 $V_{th} < V_{dc} \leq 10 V_{th}$ の範囲において、 $N_i$ が $10^{11} (cm^{-3})$ 以上の高密度プラズマを生成できる。

【0296】ここで、 $V_{dc}$ は通常スパッタ装置に付随して設置されているモニタから直読出来る。 $V_{dc}$ は、ターゲットに電圧プローブを取付けることによってもモニタでき、RF放電の場合には高周波高耐圧のプローブを用いて、オシロスコープで電圧波形観測をすればモニターすることが出来る。 $N_i$ は、プローブ法で測定することが出来る。プローブ法の詳細は、例えば、堤井信カ

54

著「プラズマ基礎光学」（内田老鶴園出版）に詳述されている。

【0297】以下、図面を参照しつつ本実施形態の実施例について説明する。図23は、本実施形態の実施に使用したマグネトロンスパッタリング装置の構成を表す概念図である。図23に表した装置は、主に記録層の形成に使用されるものであり、干渉層、反射層など記録層以外の膜の形成は従来と同一のスパッタリング装置を用いることが出来る。もちろん、記録層以外の膜の形成に図23の装置を用いても構わない。

【0298】図23において、501は成膜容器、502はスパッタ源、521はスパッタ源502を構成するスパッタリングターゲット、522はスパッタ源502を構成するターゲットハウジング、523はスパッタ源502を構成するマグネット、503はスパッタ電源、531はスパッタ電源503を構成する直流遮断容量、532はスパッタ電源503を構成するRF（13.56MHz）電源、504は $V_{dc}$ モニタ系、541はモニタ系504を構成する $V_{dc}$ モニタ、542はモニタ系504を構成する高周波高耐圧プローブとオシロスコープ、505は基板ホルダ、506は光ディスク基板、507はスパッタガス供給系、508は排気系、509はプラズマプローブ、510はプローブ回路、511はマグネトロンプラズマ、512は誘導結合コイルである。

【0299】本具体例では、RFマグネトロン放電の例を示すが、ターゲットへの電力供給はDCでも構わず、また、マグネトロン放電では無い通常の二極放電でも本実施形態の実施に支障は無い。当然の事であるが、スパッタ電源には電力計が取付けられておりスパッタ入力をモニタする。上記構成中、 $V_{dc}$ モニタ541はスパッタリング装置に予め取付けられているもので、RF遮断とチューニング用のLC回路と直流電圧（ $V_{dc}$ ）モニタから成立っている。プローブとオシロスコープからなるモニタ542は、特に本実施形態の実施には必要無いが、本実施形態の本質的パラメータである $V_{dc}$ の確認測定用に設置した。プラズマプローブ509は、通常の相変化記録媒体のスパッタリング装置には取付けられていないもので、ここでは本実施形態に関わるプラズマ電位、イオン密度などのプラズマパラメータを測定する目的で取付けた。プローブ回路は通常のもので、プローブへの電圧印加系、プローブ電流モニタ系から成立っている。ここでは、マグネトロンプラズマ密度（イオン密度）は磁界の影響が少ないイオン飽和電流から算定した。誘導結合コイル512は本実施形態の実施の為に特別に取付けたもので、プラズマ密度とターゲットへ入射するイオン電流密度を増加させる目的で設置したものである。

【0300】また、図23は所謂、静止対向型スパッタ装置の構成を例示するが、本実施形態はターゲットと基

55

板との配置関係には限定されず、基板がターゲットに対して偏心し自転もしくは自公転する構成でも構わない。スパッタガスとしては、アルゴン（Ar）が一般的だが、He、Ne、Kr、Xeもしくはそれらの混合ガスを用いても良く、また、必要に応じて酸素、窒素、水素などの反応性ガスを添加しても構わない。

【0301】上記した装置を用いて以下の手順で本実施形態を実施した。

【0302】（第1の実施例）本実施例では、本実施形態の基本的実施例として特にプラズマ密度を高める工夫を施さない場合のVdcと無初期化初回記録特性及び成膜速度の関係を調べた結果について示す。図23に表した装置を用いて以下の手順で実施した。

【0303】図24は、本実施例において試作した記録媒体の断面構造を表す概念図である。

【0304】同図において、506はトラッキンググループの設けられたポリカーボネイト基板である。基板506としては、直径120mm、板厚0.6mm、トラックピッチ0.6μmの試作品を使用した。無初期化状態での初回記録特性を調べる目的で基板上に形成する媒体膜の構成は、膜厚10nmの金（Au）半透明層562、膜厚80nmのZnS-SiO<sub>2</sub>第1干渉層563、膜厚20nmのGeSbTe（2:2:5）記録層564、膜厚30nmのZnS-SiO<sub>2</sub>第2干渉層565、膜厚50nmのAl合金反射層566からなる5層構成とした。

【0305】記録層が非晶質状態にある時の反射率は20%、結晶状態にある時の反射率は5%の所謂LtoH（low to high）構成の媒体構成である。LtoH構成を採用した理由は、無初期化状態即ちアズデポの非晶質状態での反射率を高めて、トラッキングサーボ信号の安定性を向上するためである。結晶反射率の方が非晶質反射率よりも高い所謂HtoL構成の媒体でも本実施形態の適用は可能であり、その様な場合は非晶質反射率を十分にサーボの安定性が得られる値に設計すれば良い。

【0306】図23のスパッタリング装置は記録層の形成に使用する。記録層以外の層の形成は、図23とは独立したスパッタリング装置で行っても良く、図23と連結したスパッタリング装置で行っても良い。以下の説明では、記録層以外の層は、通常のスパッタリング装置、即ち図23からVdc確認用のオシロスコープ系542、プラズマプローブ510、誘導結合コイル512を除いた構成のスパッタリング装置を用いた場合について述べる。また、成膜後の記録層の表面酸化を防止するために、連結形の装置を使用し、真空中で連続して各層の形成を行う。

【0307】まず、基板506上に前記したAu半透明層562、ZnS-SiO<sub>2</sub>第1干渉層563を形成した後、基板506を基板ホルダー505と共に図23のスパッタリング装置の成膜容器501内に搬送する。前

56

記した様に、本実施例においては、記録層の形成に際してプラズマ密度増加用の誘導結合コイルは動作させない。スパッタガス供給系のマスフローコントローラを調整して成膜容器内に100sccmのアルゴン（Ar）ガスを導入し、排気系を調整して容器内のガス圧力を2Paに保持する。

【0308】次に、RF電源503をオンしてスパッタ源502にP（W）の電力を投入すると、GeSbTeターゲット521の上部の空間にドーナツ状のマグネトロンプラズマが生成し、Vdcモニタ504にPに依存してVdcが表示される。ここで、Pは放電パラメータとして成膜毎に変化させる。Vdcのモニタ値は、装置に付随のモニタ541の読みと、確認用の電圧プローブとオシロスコープの系での測定値は、プラスマイナス5Vの範囲で一致したので、以下ではスパッタ装置に付随するモニタ541の直読値を説明する。

【0309】PをVdcで除した値がターゲットに入射する平均的なイオン電流密度となる。予め調べた成膜速度を参考にして、膜厚20nmのGeSbTe記録層564が第1干渉層563の上に堆積されるまでスパッタ放電を継続した後、RF電源503をオフしガス遮断後、記録層564が堆積された基板を第2干渉層565、反射層566の成膜室に順次移動して相変化ディスクを形成する。

【0310】得られたディスクは、媒体膜の設けられていないダミー基板と貼り合せ、アズデポの状態のまま記録再生動作に供した。媒体膜の形成においては、成膜時間が比較的短い場合が多く、成膜中にプローブ測定する事が困難であるため、成膜と同一条件で別途プローブ測定を行い、イオン密度を導出することが望ましい。ターゲットに入射するイオン電流密度と、プラズマ中のイオン密度については、次の実施例に関して言及することとし、ここではVdcと無初期化状態での初回記録特性及び成膜速度の関係について説明する。

【0311】図25は、Vdc/Vthと無初期化初回記録特性及び成膜速度の関係を表すグラフ図である。ここで、Vthは、Ge、Sb、Te各元素のVthの重み付き相加平均を用いても良く、また、成膜速度とVdcのデータから実験的に求めても良い（成膜速度が零になるVdcの内挿値がVthを与える）。ここでは、スパッタデータブックに記載されているGe、Sb、Te各元素のVthの重み付き相加平均値と実験的に求めたVthとがほぼ20Vで一致した。

【0312】縦軸の（Ra-Rc1）／（Ra-Rc）は、アズデポの非晶質反射率（Ra）と、アズデポで初回記録を行い形成した結晶スペースの反射率（Rc1）と、100回以上のオーバーライトを行った後の結晶スペースの反射率（Rc）を用いて求めたものである。Rcはいわば従来技術に従って初期結晶化工程を施した後の結晶部の反射率に相当するものなので、（Ra-Rc

57

1) / (Ra - Rc) はアズデポでの初回記録で如何に良好な結晶スペースが形成されたかの指標になる。この値が100%ならば、初回から完全に結晶スペースが形成できており、x%の時には(100-x)%分は未だ十分に結晶にならずに非晶質の残渣が存在していることを意味する。

【0313】図25から、本実施形態に従って $V_{th} < V_{dc} \leq 10V_{th}$ とすることで、良好な無初期化初回記録特性が得られることがわかる。つまり、相変化記録媒体の製造工程から初期結晶化工程を除外することできる。特に、 $V_{dc} \leq 8V_{th}$ の範囲では、(Ra - Rc) / (Ra - Rc) は100%と完全な値を示し、かつその再現性も十分に高かった。

【0314】なお、 $V_{dc}$ が $3V_{th}$ よりも小さくなると成膜速度が極端に遅くなり、膜密度が減少して耐酸化性が若干劣化する傾向が見られるため、 $3V_{th} \leq V_{dc}$ であることがより望ましい。

【0315】図25の右側の縦軸のDRは、記録層の成膜速度を表す。本実施形態の第1実施例により得られた成膜速度は、同図において「実施例1」として表した。

【0316】同図からわかるように、記録層の成膜速度は、 $V_{dc}$ が低くなるほど低下する。例えば、 $V_{dc}$ を $2V_{th}$ とした場合、記録層の成膜速度は約0.5nm/秒となる。従来の方法による成膜速度の典型値は2nm程度であるので、 $V_{dc} = 2V_{th}$ においては、成膜速度が従来の典型値の1/4程度に低下する。しかし、この場合においても初期化工程を削減できる効果の方が大きい。

【0317】以下に、ディスク1枚当りの製造時間を従来と同一とする条件で製造コストの比較を行う。スパッタリング装置の価格は、典型的には初期化装置価格の10~20倍程度である。記録層成膜速度の低下分をスパッタ室の増分に置換えると、スパッタ室一室の増加は、スパッタリング装置全体の価格の5~10%程度の価格上昇をもたらすので、成膜速度の1/4の低下は初期化装置4台分の価格に置換えられる。しかし、従来は、スパッタ装置1台当り10台程度の初期化装置を設置していた。これに対して、本実施形態によれば10台の初期化装置が不要となるので、前記した成膜速度の低下分の初期化装置換算分(4台)を大幅に上回ることができる。

【0318】以上の試算は、本実施形態の $V_{th} < V_{dc} \leq 10V_{th}$ のほぼ全範囲に亘って成立する。 $V_{dc}$ の下限は、上記試算に従えば成膜速度が従来の1/10に低下する $V_{dc}$ となり、本実施例では $1.3V_{th}$ となる。但し、工程全体の効率の算出方法は、工程の設計に依存して変化する。ここで $V_{dc}$ を $V_{th}$ を含まない $V_{th}$ 以上と規定する。

【0319】また、本実施例では $V_{dc}$ を主に放電入力(P)によって制御したが、 $V_{dc}$ はガスの種類、ター

58

ゲット構成元素の種類によっても僅かではあるものの変化する。また、発明者などの実験結果から、DRは $\gamma$

( $V_{dc}$ )・Iiに比例することが確認された。実施例1におけるIiは、 $V_{dc}/V_{th}$ : 2~10の範囲において、0.4~0.8mA/cm<sup>2</sup>、Niは、 $2 \times 10^{10} \sim 4 \times 10^{10}$ (cm<sup>-3</sup>)であった。

【0320】(第2の実施例)図26は、本実施例において作成した相変化記録媒体の断面構造を例示する概念図である。同図において、571は光ディスク基板、572は下側干渉層、573は記録層、574は上側干渉層、575は反射層である。

【0321】本実施例では、記録層573以外の層については、図23のスパッタリング装置では無く、純Ar、通常のマグネット(1T級)、13.56MHz電源、フィードバック無しの手法を採用した。また、全ての層の形成は真空中で一環して行った。

【0322】なお、本実施例では、典型的な相変化記録媒体の層構造として4層構造を採用したが、本実施形態は特に媒体の層構造には限定されるものではなく、例えば、Joint-MORIS/ISOM1997のテクニカルダイジェストpp. 66-67のFig. 4に示されている構造、同pp. 74-75のFig. 1に開示されている構造、同ポストデッドラインペーパー・テクニカルダイジェストpp. 23-24のFig. 1

(b)に開示されている構造、第10回相変化記録研究会シンポジウム講演論文集pp. 104-109のFig. 1に開示されている構造、特開平10-226173号公報に開示されている構造、など幅広く適用可能である。

【0323】ディスク基板としては、プリフォーマットされたポリカーボネイト製の円盤を用いるのが一般的である。基板の直径は64mm, 80mm, 120mm, 135mm, 300mm等であり、基板の厚みは0.6mmまたは1.2mmが代表的である。本実施例では、DVD-RAMフォーマットのディスク基板を用いた。上下の干渉層には、ZnS-20%SiO<sub>2</sub>が主に用いられるが、その他にも、Ta-O, Si-O, Si-N, Al-N, Ti-O, B-N, Al-Oなど透明誘電体材料の中から自由に用いることも可能である。

【0324】記録層としては、Ge-Sb-Te系またはAg-In-Sb-Te系が代表的であり、本実施例ではGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>を用いた。反射層としては、Al合金、Au, Cu, Ag, Ti-Nなどの高反射率材料を用いることが出来、本実施例ではAl-Mo合金を採用した。

【0325】膜厚は、下側干渉層572が120nm、記録層573が20nm、上側干渉層574が15nm、反射層575が100nmとした。光学計算上、波長650nmの光に対して非晶質部の反射率は5%、結晶部反射率は20%となる媒体構成である。

59

【0326】次に、図26の構成の相変化記録媒体の作成手順を説明する。スパッタリング装置に基板571を装着し、真空排気して従来条件で下側干渉層572を形成した後、図23の構成のスパッタリング装置内に基板を搬送して、記録層573形成を以下の手順で実施した。

【0327】すなわち、成膜容器501は予め真空排気されており、下側干渉層572の形成室から基板は基板ホルダー505とともに真空中を搬送されてくる。ガス導入系507からAr-Kr混合ガスを200sccm導入し、成膜容器501の内部の圧力を2Paに維持しつつ、パルス変調RF電源532を投入してGeSbTeターゲット521の上部空間にドーナツ状のマグネトロンプラズマ511を生成する。

【0328】この負グロープラズマとターゲットとの間には陰極降下部が形成され、ターゲットは接地電位に対して $-V_{dc}$ の電位を持つ。プラズマ中のイオンの中、陰極降下部に拡散してきたものは、ターゲットに向けて加速され、ほぼ $V_{dc}$ のエネルギーでターゲットを衝撃し、ターゲット構成元素をスパッタ放出する。スパッタ放出時のエネルギーは、入射したイオンのエネルギー即ち $V_{dc}$ にほぼ比例するので、本実施形態ではスパッタ粒子のエネルギーは従来よりも低く抑えられる。

【0329】以上説明したようにして記録層を堆積した後に、再度従来のスパッタリング方法により、上側干渉層574、反射層575を順次積層して、ディスクを大気中に取り出した。

【0330】本実施例においても、 $V_{dc}$ をパラメータとして多数の光記録媒体を試作し、そのアズデポ状態での記録特性について評価した。その結果、 $V_{dc}/V_{th}$ と無初期化初回記録特性及び成膜速度との関係は、図25に表したものとほぼ同様であり、 $V_{th} < V_{dc} \leq 10V_{th}$ なる範囲において良好な無初期化初回記録特性が得られた。

【0331】なお、後に詳述するように、スパッタ放出量は、前述した各種のプラズマ密度増加手段を用いて高密度プラズマを生成することにより、従来より低い $V_{dc}$ においても、従来と同等の数nm/秒程度の高い値を得ることができる。

【0332】(第3の実施例) 前述した第1及び第2実施例は、主に $V_{dc}$ と無初期化初回記録特性との関係に着目した本実施形態の基本的な形態である。この第3実施例は、 $V_{dc}$ を無初期化状態での初回記録特性上の好ましい範囲に設定したままの状態、成膜速度を高めるべくプラズマ密度増加手段をさらに備える。

【0333】記録層の成膜に用いるスパッタリング装置の構成は図23と同様であるが、本実施例では、マグネトロンプラズマ生成用磁石523の磁界強度の増加、誘導結合プラズマ生成用コイル512、及びそれらの併用を試みる。磁界強度の増加、誘導結合プラズマの生成に

60

より $V_{dc}$ が変化するが、 $V_{dc}$ は基本的に良好な無初期化初回記録特性が得られる範囲である $2V_{th} \leq V_{dc} \leq 10V_{th}$ の範囲になる様に、スパッタ源への放電入力(P)も含めて調整する。

【0334】図23の構成の装置による第3実施例の実施手順は、前述した第1実施例の実施手順に以下の改良を施せば良い。即ち、磁石523を通常の1~1.5kG級の磁界を発生させる部材から、2~2.5kG級の磁界を発生させるものに変える、もしくはスパッタ源への電力の印加と同時に誘導結合プラズマコイル512に電力を供給する。あるいは、それらの両方を実施しても良い。

【0335】磁界強度の増加は、磁石の構成材料を高Bs材料に代えるか、磁気回路の設計に工夫を施せばすれば良い。誘導結合プラズマコイルとは、半導体プロセス装置などに使用されている所謂誘導結合プラズマ(ICP)を生成させる為のもので、Cuもしくは $SiO_2$ 被覆Cuコイルを成膜容器内のターゲット付近に設置し、外部からRF電力を投入してICPを生成するものである。

【0336】本実施例では、 $V_{dc}$ をモニタすると共に、プラズマプローブ509を用いてイオン密度( $N_i$ )の計測を行い、第1実施例と同様に無初期化状態での初回記録特性、成膜速度を調べた。無初期化状態での初回記録特性は、誘導結合プラズマの生成のような補助的なプラズマ密度増加手段の実施、マグネトロン磁界強度の増加の様な工夫を施した場合においても、 $V_{th} < V_{dc} \leq 10V_{th}$ の範囲で良好な値を示した。これは無初期化状態での初回記録特性、ひいてはアズスパッタ膜の微細構造が、記録層の成膜時のプラズマ密度には依らず、 $V_{dc}$ 即ちターゲットに入射するイオンエネルギーひいてはターゲットからスパッタ放出するスパッタ粒子のエネルギーによって支配されていることを意味する。

【0337】成膜速度は、第1実施例とに $\gamma(V_{dc}) \cdot I_i$ に比例し、 $I_i$ は前述したようにプラズマ中のイオン密度( $N_i$ )とプラズマ中のイオンのランダム速度( $v_i$ )によって、 $I_i = e \cdot N_i \cdot v_i / 4$ と表記出来る。 $v_i$ はイオン温度がほぼ1000Kであることを考慮すると約 $5 \times 10^5$  (cm/秒)であるから、プローブ測定の $N_i$ から $I_i$ を推定でき、それから成膜速度を推定出来る。前述の第1実施例、すなわちプラズマ密度を特に増加させる工夫を施さない場合は、良好な無初期化初回記録特性が得られる $V_{dc}/V_{th} = 1 \sim 10$ の範囲において、 $N_i$ は、 $2 \times 10^{10} \sim 4 \times 10^{10}$  (cm<sup>-3</sup>)、 $I_i$ は0.4~0.8mA/cm<sup>2</sup>であつた。

これに対して、本実施例では、 $V_{dc}/V_{th} = 2 \sim 10$ の範囲において、 $N_i$ は $10^{11}$  (cm<sup>-3</sup>)以上、 $I_i$ は2mA/cm<sup>2</sup>以上の高い値を示した。

【0338】本実施例において得られた成膜速度(D



61

R)を図25に「実施例3」として表した。同図から分かるように、本実施例に従って高密度プラズマを生成した場合は、 $V_{dc} \leq 8 V_{th}$ の範囲では、記録層の成膜速度は従来の典型値を上回っており、工程全体の効率向上が顕著に図れることが明白である。

【0339】以上説明した具体例においては、プラズマ密度増加手段として、マグネトロン磁界強度の増加、補助的なプラズマ生成手段としての誘導結合プラズマコイルを用いた例を示したが、この他に、ホローカソード型の電子源の設置、イオン源の設置（動作圧力がスパッタ室よりも低い場合には差動排気系も合わせて設置すれば良い）、ECRプラズマ、ヘリコンプラズマの利用など、各種の手段を同様に用いることができる。

【0340】（第4の実施例）本実施例では、 $Ar-10\%Kr$ 混合ガスを用いた。質量数の重い $Kr$ を添加することで低イオンエネルギーでもスパッタ放出の効率を上げることが出来る。 $V_{dc}$ を低下するためには、質量数の軽いガスを用いた方が好ましいので、希ガスを用いる場合には $He$ 、 $Ne$ 、 $Kr$ 、 $Xe$ を適当な比率で混合するのが良い。

【0341】スパッタ源は、図23では典型的なマグネトロンスパッタ源の例を示したが、図23のマグネットがターゲット裏面にあるタイプの他にも、ターゲットの基板側と同一の面側にマグネットが配置されているタイプでも良い。また、マグネトロンスパッタ源以外に、通常の二極スパッタ源（非マグネトロンタイプ）、ECRスパッタ源などでも良い。さらに、前述したようにプラズマ密度を高めるための、補助的なプラズマ生成手段が附加されているのが好ましい。本実施例では、プラズマ密度増加手段として、 $NdFeB$ 系の強力な磁界源（ $>2T$ 級）のマグネットを採用し、負グロー中の電子の捕捉効率を高めた。スパッタ電源はDCでもRFでも構わず、通常の $13.56MHz$ のRF以外にも適当な周波数の交流電源を用いても良く、また、高密度化の為にパルス変調プラズマを用いても良い。

【0342】本実施例では、 $10kHz$ でパルス変調された $13.56MHz$ のRF電源を使用した。 $10kHz$ のパルス変調をかけることにより、負グロー中からのイオン・電子の両極性拡散損失が低減されて、プラズマ密度が増加する。本実施形態は、 $V_{dc}$ の制御がポイントなので、放電中の $V_{dc}$ は適時モニターし、外乱による $V_{dc}$ の変化を抑制するためにフィードバック回路を用いて、常に所定の $V_{dc}$ になるようにスパッタ電源を制御するのが望ましい。フィードバック系の採用により、 $V_{dc}$ と $Ni$ の変動は、プラスマイナス1%未満に抑制することが出来る。

【0343】以上説明した以外の構成は、従来型のスパッタリング装置と同等で構わない。本実施例と従来のスパッタリングプラズマとを比較すると、従来の純 $Ar$ 、通常のマグネット（ $\sim 1T$ 級）、 $13.56MHz$ 電

62

源、フィードバック無しの場合の $Ni$ は $3 \times 10^{10} (cm^{-3})$ 以下であったのに対して、本実施例においては $Ni$ が $10^{11} (cm^{-3})$ 以上と大幅に改善されて高成膜速度を実現することが出来た。

【0344】ここで、 $Ni$ は、従来型の場合は投入パワーに依存するが $2kW$ 程度の高パワーを投入してもせいぜい $3 \times 10^{10} (cm^{-3})$ 程度の値に留まった。また、フィードバック無しの場合、放電中の $Ni$ の変動量はプラスマイナス20%程度の範囲で変動した。

【0345】（第5の実施例）高速初期化特性は、本質的に $V_{dc}$ に依存し、ターゲットに入射するイオン数即ち $Ni$ には依存しない。従って、特にプラズマ密度を高めなくても本実施形態は実施可能である。プラズマ密度が $10^{11} (cm^{-3})$ 未満の条件、例えば $Ni = 4 \times 10^{10} (cm^{-3})$ の条件で本実施形態を実施した例を以下に示す。

【0346】対象とした媒体は、上記した第1実施例と同一である。記録層の成膜は、純 $Ar$ 、通常のマグネット（ $\sim 1T$ 級）、 $13.56MHz$ 電源、フィードバック無しの手法を採用した。

【0347】 $V_{dc} = 10 V_{th}$ の条件では、従来の（典型的には $V_{dc} > 13 V_{th}$ ）条件により作成した記録媒体と比較してはるかに優れ、実用的に使い得るアズデボ記録特性が得られた。この時の、記録層の成膜速度は、従来の典型値の90%程度を維持しており、工程全体の効率向上が図れることは明白である。

【0348】また、 $V_{dc}$ を $2 V_{th}$ と低い値に設定した場合、記録層の成膜速度は従来の典型値の $1/8$ 程度に低下する。これは、初期化装置8台分のコスト増だが初期化工程の削減効果は初期化装置10台分なので、工程全体の効率は向上する。

【0349】 $V_{dc}$ が $V_{th}$ に近すぎると、成膜速度の低下分の方が初期化工程削除による高速化よりも顕著となる。このバランスポイントは、例えば、成膜速度が従来の $1/10$ に低下する条件とすることができる。この条件は、本実施例の場合には、 $V_{dc} = 1.7 V_{th}$ 前後といえる。

【0350】（第6の実施例）次に、記録層材料を上記した $Ge-Sb-Te$ 系から $Ag_{18}In_{13}Sb_{49}Te_{30}$ （原子%）に変えて、 $Ge-Sb-Te$ 系を用いて前述した各実施例で実施したのと同様の手法で、本実施形態を実施した。

【0351】その結果、従来技術に従って記録層を作成した比較例共々、 $Ge-Sb-Te$ 系の場合と同様に、 $V_{th} < V_{dc} \leq 10 V_{th}$ の全範囲で、良好なアズデボ記録特性が得られ、初期化工程削減効果の方が、成膜速度低下率を上回り工程全体の効率が向上することが確認出来た。

【0352】以上、具体例を参照しつつ本実施形態の実施例について詳細に説明した。しかし、本実施形態は、

63

これらの具体例に限定されるものではない。

【0353】すなわち、記録層のスパッタ条件が本実施形態の実施にとって重要である他は、特に各層の膜材料、膜厚、記録膜以外の成膜方法・条件には制約されない。例えば、記録層の材料としては、上記の他にも、カルコゲン系の金属化合物、例えばGe-Sb-TeやAg-In-Sb-TeなどにCr, V, N等を適宜微量添加した材料を用いることができる。

【0354】また、5層膜構造の場合に、半透明層としては、Auの他に銀(Ag)、銅(Cu)、シリコン(Si)などや、誘電体母材中に金属微粒子を分散した構造の膜を用いることができる。また、干渉層としては、ZnS-SiO<sub>2</sub> 以外に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN等の誘電体膜材料、記録層としてはGeSbTeの他にInSbTe, AgInSbTe, GeTeSeなどのカルコゲン系膜材料、反射層としてはAlMoの他、AlCr, AlTiなどのAl合金系膜材料などから適宜選択して用いることができる。

【0355】さらに、上述した具体例においては、光記録媒体の一例として光ディスクを例に挙げて説明したが、本実施形態はこれに限定されるものではなく、その他にも、例えば、光記録カードなど種々の形態の相変化光記録媒体に同様に適用し、同様の効果を得ることができる。

【0356】本実施形態によれば、アズデボ状態から直ちに高いCNRでの記録が可能となるので、相変化記録媒体の製造工程から初期結晶化工程を除外することができる。その結果として、製造コストを低減させ、相変化記録媒体を広く普及させることができるようになる。

【0357】(第6の実施の形態)次に、本発明の第6の実施の形態について説明する。本実施の形態は、独特の条件において基板上的記録層を加熱する点に特徴を有し、初期結晶化工程を不要とする相変化記録媒体の製造方法及び製造装置を提供するものである。

【0358】上記した目的を達成するために、本実施形態の相変化記録媒体の製造方法は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体の製造方法であって、前記基板上に前記記録膜を堆積している間または前記基板上に前記記録膜を堆積した後に、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温することにより、前記記録膜中に微細結晶核を生成させることを特徴とする。

【0359】一方、本実施形態の相変化記録媒体の製造装置は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温する加熱手段を備えたことを特徴とし、前記記録膜中に微細結晶核を生成させるようにしたことを特徴とする。

64

【0360】または、本実施形態の相変化記録媒体の製造装置は、基板と前記基板上に堆積された記録膜とを有する相変化記録媒体を製造する製造装置であって、前記基板上に前記記録膜を堆積するための手段と、前記記録膜の堆積中に、前記基板の温度をその熱変形温度未満としつつ前記記録膜を室温よりも高い温度に昇温する加熱手段と、を備えたことを特徴とし、前記記録膜中に微細結晶核を生成させるようにしたことを特徴とする。

【0361】ここで、本実施形態の望ましい実施例として、前記加熱手段は赤外線ランプ加熱を用いたものであることを特徴とする、また、前記基板を支持する基板ホルダをさらに備え、前記基板ホルダの前記基板との接触部は、前記ランプ加熱により照射される赤外線ランプ光に対して実質的に吸収を有しない材料により構成されていることを特徴とする。

【0362】本実施形態の基本的考えは、相変化記録層の成膜中もしくは成膜直後に記録層を昇温して、結晶化するか、もしくは非晶質ネットワーク中に微細な結晶核を生成するということである。従来は、光ディスク用の基板として実用的な樹脂基板を用いた場合には、基板の熱変形温度の方が記録層の結晶化温度よりも低いがために、成膜中でも成膜後でも記録層の結晶化温度以上に昇温することが不可能であった。

【0363】本発明者は、成膜中もしくは成膜直後であれば基板の熱変形温度未満に記録層を昇温すれば、完全な結晶化は出来ないものの、非晶質ネットワーク中に結晶核を形成することが可能なことを発見して第1乃至第3の発明に至った。

【0364】さらに、工夫を加えて、急速加熱と急速冷却が可能な赤外線ランプ加熱方式を採用すれば、熱容量の大きい基板には熱負荷を与えない時間内で、熱容量の極めて小さい記録膜だけを昇温でき、非晶質ネットワーク中に微細な結晶核が点在する構造のみならず、結晶状態の記録膜の形成も可能であることを見出し第4の発明に至った。

【0365】また、第4の発明の実施に当り、基板ホルダの基板との接触部に用いる材料としてランプ光を吸収しない材料を用いれば、記録膜を結晶化するために十分に長い時間ランプ加熱しても、基板の熱変形は皆無であることを発見し第5の発明に至った。

【0366】ここで、本実施形態により形成される記録膜、すなわち非晶質ネットワーク中に微細結晶核を点在する構造の記録膜で、何故に本実施形態の目的とする初期結晶化工程の削減が図れるのかを簡単に説明する。前記したように、相変化記録原理から考えれば記録マークは非晶質であり、この記録マークの非晶質部は長時間のアニール無しに数10ナノ秒程度の時間の消去ビームの照射によって結晶化するのであるから、一見初期結晶化工程を経ずに、アズデボの非晶質に対して記録動作を行っても差し支えないように思える。しかしながら、現実

65

にはアズデポの非晶質には、結晶スペースの形成ができないために、記録することができない。これに対して、一旦初期結晶化してしまえば、その後光照射で非晶質マークを形成しても、この非晶質マークは消去ビームの照射によって高速に結晶化する。

【0367】アズデポの非晶質と光記録で形成した非晶質は、通常のX線回折や電子線回折では有意差が見られない。本発明者は、高分解能電子顕微鏡を用いてアズデポの非晶質と光記録の非晶質部とを詳細に観察した。その結果、アズデポの非晶質には、特に規則的な構造が認められなかった一方で、光記録により形成された非晶質中にはサブnm（ナノメートル）から数nm程度のサイズの近距離秩序が観察された。つまり、ランダムネスが高く秩序性の全く無いアズデポの非晶質部は高速結晶化が出来ないが、近距離秩序を含有する非晶質は近距離秩序が結晶化を促進して高速結晶化が可能になることを発見した。

【0368】本実施形態は、この発見に基づいてなされたものである。すなわち、本実施形態によれば、相変化記録媒体の基板にダメージを与えることなく、記録層を効果的に加熱して、高速結晶化が可能な近距離秩序を形成することができる。その結果として、初期結晶化工程が不要となり、製造コストを低減して相変化記録媒体を広く普及させることができる。

【0369】アレニウスの扱いにおいては、非晶質中の結晶領域の比率（X）は、結晶化定数を $\alpha$ とくと、 $x = 1 - \exp(-\alpha t)$ で与えられる。ここで、tは時間である。 $\alpha$ は、結晶化の頻度因子（ $\nu$ ）と結晶化の活性化エネルギー（Ea）とを用いて、 $\alpha = \nu \exp(-E_a/kT)$ と表わすことが出来る。ここで、kはボルツマン定数、Tは絶対温度である。従って、結晶化は温度と時間の両方に依存して進行すること、及び室温であっても数10年というような長期間の経過によって徐々に結晶化が進展することが分かる。

【0370】本実施形態における微細結晶核生成のための加熱時間あるいは結晶化のための加熱時間は、相変化記録媒体の製造タクトに対応し、数秒間から数分間である。この時間範囲では、所謂、DSC測定で得られた結晶化温度より低温側においても微細結晶核は発生する。このことは、レーザ光照射による数10ナノ秒から100ナノ秒程度の加熱でも、200～300℃程度に加熱すれば容易に結晶化する事実からも類推できる。

【0371】本発明者が実験的に求めた加熱時間と加熱温度との関係は以下の通りである。すなわち、微細結晶核を非晶質中に分散させた構造（光学的には実質的に非晶質状態である）の記録層を形成する場合は、数分の加熱時間に対しては80～90℃、数秒から10秒程度の短時間加熱では100～110℃、1秒以下では120度以上であることが、各々望ましい。

【0372】一方で、記録層を結晶化させようとする場

66

合には、数分の加熱時間に対しては110～120℃、10数秒の加熱時間に対しては130～140℃、1秒以下の加熱時間の場合は150℃以上であることが望ましい。

【0373】なお、成膜中に加熱を行うとスパッタ粒子の基板面上でのマイグレーションが促進されるため、マイグレーションが完了して固体化した後である成膜後に加熱を行って固相拡散を助長するよりも近距離秩序が形成されやすいため好ましい。

【0374】次に、相変化記録媒体の基板の材料について説明する。相変化記録媒体の基板としては、熱変形温度が120℃程度のポリカーボネイト基板が一般的に用いられている。ポリカーボネイト以外の基板材料としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）またはアモルファスポリオレフィン（PO）が、光学特性的に光ディスク用の基板の材料として使用可能である。PMMAの熱変形温度は、射出成形品では85℃、キャスト品では100℃程度である。また、POの熱変形温度は、130℃程度である。本願発明は、ポリカーボネイト基板以外にも、PMMAやPOを基板として採用する場合にも有効である。

【0375】さらに、将来的に採用が検討されている新たな光ディスク基板材料を用いた場合についても適用することができる。本実施形態の赤外線ランプ加熱で記録層のみを選択的に加熱する場合においては、基板の熱変形温度が記録層の結晶化温度（DSC測定値が目安となる）よりも低い場合でも効果的であり、製造性の点からも赤外線ランプ加熱の方が急速に加熱・冷却可能であるというメリットがある。

【0376】さらに、基板ホルダの基板との接触部を赤外線ランプ加熱により照射されるランプ光に対して実質的に光吸収を有しない材料で構成すると、記録膜を選択的に加熱することができるため、基板の熱変形を抑制することができる。

【0377】以下、図面を参照しつつ本実施形態の実施例について説明する。図27は、本実施形態において用いる相変化記録膜の形成装置の構成を例示する概念図である。同図において、601は成膜容器、602は基板ホルダ、603は抵抗加熱ヒータ、604はヒータ電源、605は光ディスク基板、606は相変化記録膜、607はスパッタ源、608はGeSbTeターゲット、609はスパッタ電源、610はガス供給系、611は排気系、612は基板加熱用赤外線ランプである。

【0378】本実施形態の第1の実施例では、図27において記録膜の昇温には抵抗加熱ヒータ603を主に用い、第2の実施例では、記録膜の昇温には赤外線ランプを用いる。但し、記録膜の昇温に、抵抗加熱ヒータと赤外線ランプ照射を併用しても構わない。また、成膜容器601は、単独のバッチ式でも、ローディング／アンローディング室の設けられたバッチ式でも、複数の成膜容

67

器を連結してなるインラインタイプもしくは枚葉式の中の一室でも構わない。

【0379】(第1の実施例)本実施例では、相変化記録膜の昇温に抵抗加熱ヒータ603のみを使用した。前記した図27の構成を用いて、以下の手順で本実施形態を実施した。成膜容器は、枚葉式スパッタ装置の中の一室であり、ポリカーボネイトの基板605は装置の前室に取付けられ排気された後、各成膜容器に受け渡されていくという構成を有する。記録膜606を成膜する前に基板5の上には所定の方法に従って $ZnS-SiO_2$ からなる第1干渉膜が形成されている。第1干渉膜の形成された基板5は真空排気された成膜容器601に受け渡されてくる。ここで、基板605とホルダ602は一体となって移動する形式でも、そうでなくても構わない。

【0380】ヒータ603を通电して、基板温度を例えば85℃に保持した後、ガス供給系610から例えばArガスを200sccm供給し、容器中のガス圧力を例えば0.25Paに保持し、スパッタ電源609をオンしスパッタ源607にRF電力を投入すると、ターゲット608の近傍にマグネトロンプラズマが生成される。プラズマ中のArイオンはターゲットとプラズマ間に形成される陰極降下部においてターゲットの方向に加速され、数100eVのエネルギーでターゲット表面を衝撃する。すると、ターゲットを構成するGe, Sb, Teなどの粒子がスパッタ放出され、対向して配置されている基板605の上にGeSbTe膜が堆積される。この後、別の成膜容器に受け渡された基板の上には、第2干渉膜として例えば $ZnS-SiO_2$ 、反射膜として例えばAl合金膜が順次堆積されて大気中に取り出される。記録層の成膜以外の部分で基板を熱変形温度未満の温度帯で昇温してもしなくても良い。

【0381】本実施例においては、媒体の層構成は、結晶反射率の方が非晶質反射率よりも高い通常のH to L (high to low) 構成とし、各層の膜厚を調整して非晶質の反射率を10%、結晶反射率を35%とした。これらの設定は本実施形態の効果を検証する目的で実施したものであり、アズデポ状態が非晶質状態である場合においてサーボ信号が安定して得られるだけの反射率に設定したということを意味する。但し、本実施形態は上記した反射率の構成以外に、L to H構成にも適用可能である。

【0382】以上の手順で形成された相変化記録媒体を、「第1実施例の媒体1」とする。即ち、第1実施例の媒体1は、記録膜の成膜中に抵抗加熱ヒータ603を用いて基板の熱変形温度未満の温度帯に昇温して得たものである。このようにして、成膜時の基板温度を変えつつ、第1実施例の媒体1を複数形成した。

【0383】次に、前述と同様の手順で、記録膜成膜時には基板加熱をせずに、記録膜の成膜後にヒータ603を通电して数分間の加熱を行い、前記と同一の層構成の

68

相変化記録媒体を得た。これを「第1実施例の媒体2」とする。この場合にも、記録膜成膜後のアニール温度をパラメータとして複数のディスクを試作した。

【0384】次に、比較例として、記録膜の成膜中も成膜後も全く基板の昇温を行わずに、前記したものと同一の層構成のディスクを作成した。これを「比較媒体」とする。

【0385】上記した手順に従って得た「第1実施例の媒体1」、「第1実施例の媒体2」及び「比較媒体」は、それぞれ以下の手順で評価した。まず、スパッタ装置から取出したディスクは、対向ブランク基板と貼り合せた後に、初期結晶化工程を経ずにディスク評価機にセットする。そして、線速度8.2m/秒、記録ビット長0.28μm/bitの条件で信号の記録を行った。

【0386】また、基板昇温による基板ダメージを調べる目的で、ノイズレベルの測定も行った。記録前にディスク反射率を調べたところ、第1実施例の媒体1、2及び比較媒体ともに、ほぼ10%程度の値を示し、初期状態すなわちアズデポ状態がマクロ的には非晶質であることが示唆された。

【0387】図28は、ディスク評価結果を表すグラフ図である。同図の白丸は比較媒体の評価結果、黒丸は第1実施例の媒体2の評価結果、黒三角は第1実施例の媒体1の評価結果をそれぞれ表す。ノイズレベルを見ると、成膜中加熱でも成膜後加熱でも80℃程度までは特にノイズの上昇は無く、100℃程度から基板のグルーブの熱変形または基板の「ソリ」の増加に伴うと思われるノイズ増加が見られた。図中にはプロットしていないがポリカーボネイトの熱変形温度である120℃を超えると「ソリ」が激しく、対向基板との貼り合せが旨いかないか、貼り合せは出来ても安定したサーボ信号を得ることが出来ず評価に供し得なかった。

【0388】アズデポ初回記録のCNRをみると、本実施形態に従って成膜中、もしくは成膜後に記録膜の加熱をした場合には、初回から高いCNRを示すことが明らかである。記録膜の好ましい加熱温度帯は70~110℃、より好ましくは75~105℃、最も好ましくは85℃付近であった。成膜中加熱(媒体1)と成膜後加熱(媒体2)を比較すると成膜中加熱の方がCNRが良好であった。これは本実施形態によって形成した相変化記録膜は前述したように、非晶質ネットワーク中に微細な結晶核が点在する構造を呈すると考えられるが、成膜中にスパッタ粒子が基板面上でマイグレートしている最中に加熱してマイグレーションを促進させた方が、成膜後即ちマイグレーションが完了して固体化した後に加熱して固相拡散を助長する場合に比べて、近距離秩序が形成されやすいためと考えられる。

【0389】(第2の実施例)本実施例では、図27の構成で抵抗加熱ヒータ603は用いずに、赤外線ランプ612を記録膜の加熱に使用した。ランプ加熱は連続的

69

には行わず、基板ホルダの温度上昇を避けるために、設定温度に到達したら一旦ランプをオフして50℃程度まで冷却し再度設定温度まで加熱するという「サイクル加熱」を3サイクル繰り返した。この方法によって記録層が設定された温度に加熱されている時間は、概ね数秒～10秒程度であった。

【0390】また、本実施例では、図27に示した通常のSUS部材からなる基板ホルダ602と、赤外線に対して実質的に吸収を有しない部材からなる基板ホルダとを用いた。

【0391】図29は、ランプ光を吸収しない基板ホルダを例示する概念図である。同図において、621はSUS製の構造部材、622は赤外波長に対して透明であり吸収率が低い材料からなる部材、623は赤外線を吸収して昇温する構造部材621の熱を透明な部材622に伝達するのを防止するための空隙、透明部材622に接触して載せられる605はディスク基板、606は基板605の上に設けられる所定の膜である。ここで、透明部材622は、マコール、バイコール等の加工性の良好なガラス部材もしくは石英、アルミナ等からなるものとすることができる。

【0392】実施例1と同様に、基板温度は基板外周部を局部的に加工し、基板の記録膜が設けられる面に対してターゲットとは反対側の位置に取付けた。ランプ加熱の場合には、熱電対自体がランプ光を直接吸収して加熱されてしまい正しい温度が測定出来ないのので、熱電対を挿入した部分のターゲットに対向する位置にはランプ光をほぼ100%近く反射する薄膜を設けた。この様にする事で記録膜の温度を正しく測ることができる。

【0393】評価に当っては、まず記録膜の反射率の測定を行った。その結果、ランプ加熱温度が140℃以上の場合、反射率は30%程度の値を示し、記録膜が結晶化していることが判明した。加熱温度が130℃以下の場合、反射率は10%程度であり記録膜は非晶質状態であり、ランプ加熱温度が130～140℃の間の場合は部分結晶化を反映する反射率が得られた。

【0394】図30は、CNRとノイズレベルの評価結果を表すグラフ図である。同図で黒丸は図27の基板ホルダ602を用いた場合、白丸は図29に表した基板ホルダを用いた場合の結果である。本実施例においては、加熱温度が130℃以上になるとノイズレベルが上昇する傾向が見られる。図28に示したデータ、すなわち抵抗加熱ヒータで加熱した場合と比較すると、本実施例の方がノイズレベルが上昇する加熱温度が高い温度側にシフトしていることが分かる。

【0395】抵抗加熱では、基板ホルダを加熱し、その熱によって基板を加熱し、さらにその熱によって記録膜を加熱する。このため、基板の熱変形が低い温度から発生する。これに対して、本実施例においては記録膜を直接加熱するため、図27のようなSUS製基板ホルダを

70

用いても、加熱と冷却をサイクリックに実施した場合には基板の熱変形は格段に抑制される。さらに、図29のホルダを用いて記録膜のみを選択的に加熱し基板は加熱しない場合（光ディスクに通常使用されるポリカーボネイト基板は赤外線に対して透明である）には、基板の熱変形は格段に抑制されることが分かる。

【0396】図27のホルダを用いた場合には、120℃以上の加熱で基板の変形に伴うノイズレベルの上昇と初回CNRの低下が観測されたが、図29のホルダを使用した場合には、170℃の加熱に対してもノイズ上昇は皆無であった。初回CNRは、図28に示した抵抗加熱の場合と同様に、80℃以上の温度でノイズレベルが発生しない限りにおいては高い値を示し、本実施形態の効果が検証された。

【0397】以上、具体例を参照しつつ本実施形態の実施例について詳細に説明した。しかし、本実施形態は、これらの具体例に限定されるものではない。

【0398】例えば、上述した具体例においては、 $R_c < R_a$ の膜構造の媒体として、基板から $ZnS-SiO_2/GeSbTe/ZnS-SiO_2/Al$ 合金膜をスパッタ成膜した4層構造のものを例示したが、これ以外にも、例えば、これにAu半透明膜を挿入した5層構造としても良い。

【0399】また、記録層の加熱条件が本実施形態の実施にとって重要である他は、特に各層の膜材料、膜厚、記録膜以外の成膜方法・条件には制約されない。例えば、記録層の材料としては、上記の他にも、カルコゲン系の金属化合物、例えば $Ge-Sb-Te$ や $Ag-In-Sb-Te$ などにCr, V, N等を適宜微量添加した材料を用いることができる。

【0400】また、5層膜構造の場合に、半透明層としては、Auの他に銀(Ag)、銅(Cu)、シリコン(Si)などや、誘電体母材中に金属微粒子を分散した構造の膜を用いることができる。また、干渉層としては、 $ZnS-SiO_2$  以外に、 $Ta_2O_5$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ 等の誘電体膜材料、記録層としては $GeSbTe$ の他に $InSbTe$ ,  $AgInSbTe$ ,  $GeTeSe$ などのカルコゲン系膜材料、反射層としては $AlMo$ の他、 $AlCr$ ,  $AlTi$ などのAl合金系膜材料などから適宜選択して用いることができる。

【0401】さらに、上述した具体例においては、光記録媒体の一例として光ディスクを例に挙げて説明したが、本実施形態はこれに限定されるものではなく、その他にも、例えば、光記録カードなど種々の形態の相変化光記録媒体に同様に適用し、同様の効果を得ることができる。

【0402】以上詳述したように、本実施形態によれば、アズデポ状態から直ちに高いCNRでの記録が可能となるので、相変化記録媒体の製造工程から初期結晶化

71

工程を除外することができる。その結果として、製造コストを低減させ、相変化記録媒体を広く普及させることができるようになる。

【0403】(第7の実施の形態)次に、本発明の第7の実施の形態について説明する。

【0404】本実施形態においては、複数の記録層を設けることにより記憶容量を増加しつつ、アドレス信号やサーボ信号を安定に獲得し、さらに初期結晶化工程に伴う生産性の低下も防ぐことができる相変化記録媒体、その製造方法及び製造装置を提供する。

【0405】相変化媒体の記録密度を向上する技術としては、光源の短波長化、対物レンズの高NA化、超解像薄膜の付与などが挙げられる。

【0406】記録密度の向上を図らずに記憶容量を向上させる手段として提案されているのが、片面二層化である。片面二層は同一の光ビーム入射面側から、数10 $\mu$ m程度離れて配置された2層の記録層を光ビームの焦点位置を調整するだけで記録再生するもので、ディスクを裏返す必要が無いためユーザから見た場合には、ほぼ倍の記録密度を有する片面単層ディスクと同等の性能を持つ。再生専用のDVDでは通称DVD-9で知られる片面二層ディスクが知られているが、書換え形では、記録層1層分の透過率が不十分なため、光ビーム入射側に対して奥に配置される記録層へ十分に光が届かず記録再生が困難と考えられてきた。

【0407】しかしながら、ISOM (International Symposium on Optical Memory) '98, Technical Digest, p. 144-145 (Th-N-05) に開示される様に、書換え形の相変化媒体においても、片面二層化が可能な事が示唆された。この技術のポイントは光ビームの入射側から第1記録層部、第2記録層部とした時に、奥側に配置される第2記録層部へ十分に光が透過するように、第1記録層部の透過率を50%程度と高めた点、第1記録層部と第2記録層部からのサーボ信号、再生信号のバランスを取るために第2記録層部め反射率を高く、すなわち透過率を低く設定した点、オーバーライトジッタを低減するために第1記録層部、第2記録層部共に、結晶部の吸収率 $A_c$ を非晶質部の吸収率 $A_a$ よりも高く設定した点である。

【0408】上記した設定を満足させるため、第1記録層部は結晶部反射率 $R_c$ が非晶質部反射率 $R_a$ よりも高い、いわゆるHtoL構造で反射膜の無い3層構成、第2記録層部は結晶部反射率 $R_c$ が非晶質部反射率 $R_a$ よりも低い、いわゆるLtoH構造の下側に薄いAu半透明膜、上側に薄いAl-Cr反射膜を有する5層構成を採用している。

【0409】この構成では、光ビーム入射側から見た時の各記録層部の反射率は、第1記録層部が結晶部に対して9%、非晶質部に対して2%、第2記録層部が結晶部に対して3%程度、非晶質部に対して9%程度となる。

72

従って、この片面二層相変化媒体を従来の製造工程に従って初期結晶化した場合には、アドレス部とデータ部の初期反射率は第1記録層で9%、第2記録層では3%程度となり、例えば片面単層のDVD-RAM規格の15%~25%に比べてかなり低い。第1記録層の初期反射率程度であれば、再生パワーを上昇させればアドレス信号再生、データ部のサーボ信号再生が何とか可能ではあるが、第2記録層部の反射率は低すぎてこのままではアドレス信号、サーボ信号共に再生が困難となる。

【0410】また、前記した書換え形に限定されず、片面二層媒体に共通する課題として初期結晶化工程の煩雑性がある。すなわち第1記録層部、第2記録層部をそれぞれ初期結晶化すると2倍の工程を要するので生産性、製造コストに支障をきたす事になる。

【0411】本実施形態は掲記した従来の片面二層媒体の課題に鑑みてなされたものであり、良好なアドレス信号、サーボ信号の再生ができる相変化記録媒体と、初期結晶化工程が煩雑化して生産性を損ねるという課題を解決できる相変化記録媒体の製造方法、製造装置を提供することを目的としている。

【0412】本実施形態は上記の目的を達成するために本実施形態においては、光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層部とこの第1記録層部上に形成された分離層と、この分離層上に形成されかつ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層部とを具備し、前記第1及び第2記録層部のうち少なくとも一方のアドレス部がデータ部の非晶質記録マークと実質的に同一のランダムネスを有する非晶質状態であることを特徴とする相変化記録媒体を提供する。

【0413】または、第1基板と、この基板上に形成された第1下側干渉層と、この下側干渉層上に形成されかつ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層と、この第1記録層上に形成された第1上側干渉層とを有する第1記録層部と、前記第1上側干渉層上に形成された分離層と；この分離層上に形成された第2下側干渉層と、この第2下側干渉層上に形成されかつ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層と、この第2記録層上に形成された第2上側干渉層と、この第2上側干渉層上に形成された反射層とを有する第2記録層部とを具備し、前記第1及び第2記録層部のうち少なくとも一方のアドレス部がデータ部の非晶質記録マークと実質的に同一のランダムネスを有する非晶質状態であることを特徴とする相変化記録媒体を提供する。

【0414】更に、第1基板と、この第1基板上に形成されかつ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層部と、この第1記録層部上に形成された分離層と、この分離層上に形成されかつ光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じ

る第2記録層部とを具備した相変化記録媒体の製造方法であって、前記第1記録層部の初期結晶化と前記第2記録層部の初期結晶化とがほぼ同時に行われることを特徴とする相変化記録媒体の製造方法を提供する。

【0415】これらに加えて本実施形態は、光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第1記録層部が堆積された第1基板を保持する第1保持部と、光照射によって結晶状態と非晶質状態との間の相変化を生じる第2記録層部が堆積された第2基板を保持する第2保持部と、前記第1及び第2記録層部を初期結晶化する初期結晶化用光ビームを照射する照射部と、前記第1記録層部を通過した前記初期結晶化用光ビームを前記第2記録層部に集光照射する光学系とを具備した相変化記録媒体の製造装置を提供する。

【0416】本実施形態の相変化記録媒体において好ましい態様を以下に列挙する。

【0417】(1) データ部の非晶質記録マークと実質的に同一のランダムネスを有する非晶質状態を有するアドレス部の熱伝導率が $0.8 \sim 6 \text{ W/mK}$ であること。

【0418】(2) 熱伝導率が $0.8 \sim 6 \text{ W/mK}$ のアドレス部を有する記録層のデータ部の結晶スペースが、結晶粒子の粒径に対する個数の分布が少なくとも2つの異なる粒径でそれぞれ極大値を有していること。

【0419】(3) (2) のデータ部の非晶質記録マークがトラック幅よりも狭い結晶スペース内に列状に形成されており、列状マークのそれぞれは結晶スペース以下の幅を有し、かつトラック幅が動作波長と対物レンズの開口数で決まるレーザスポット径よりも狭いこと。

【0420】また本実施形態の相変化記録媒体の製造方法において好ましい態様を以下に列挙する。

【0421】(1) 初期結晶化が初期結晶化用光ビームを照射することによって行われるものであり、第1記録層部に照射する初期結晶化用光ビームの一部を第2記録層部の初期結晶化に用いること。

【0422】(2) 第1基板上に第1記録層部を堆積する工程と、第2基板上に第2記録層部を堆積する工程と、初期結晶化工程の後で第1及び第2記録層部を堆積した側の第1及び第2基板を分離層を介して貼り合わせる工程とを具備すること。

【0423】まず本実施形態の相変化記録媒体に関して説明する。

【0424】初期状態がアズデボの非晶質状態にある場合、一般的には記録（結晶スペースの形成）は困難となり、何回も同一トラックをオーバーライトしないと有意な再生信号が得られないが、例えば前述した第3実施形態に関して詳述した技術を用いると、アズデボの非晶質状態でも1回目から有意な再生信号を得ることができる。

【0425】第3実施形態で提案している技術の要旨を簡単に説明すると、レーザビームを用いた光記録により形成された非晶質記録マークにアズデボの非晶質状態を

近づけることで、初期結晶化工程なしでも1回目のオーバーライトから有意な再生信号を得ることができるようになる。

【0426】本実施形態において、前述した第3実施形態の技術を、片面二層の内の特にL t o H構造の記録層に適用すると、アドレス信号、サーボ信号の品質が大幅に改善され、更には初期結晶化工程が不要となるため生産性が向上する。

【0427】ところで、媒体のアドレス部はユーザによってデータが書き込まれることはないため、オーバーライト後もアズデボの非晶質状態が維持される。本実施形態による第1、第2記録層部のうち少なくとも一方のアドレス部における非晶質状態の熱伝導率は $0.8 \sim 6 \text{ W/mK}$ の範囲であることが、本発明者の研究により判明している。

【0428】更にデータ部に関して言えば、データ部の結晶スペースが、結晶粒子の粒径に対する個数の分布が少なくとも2つの異なる粒径でそれぞれ極大値を有しており、また非晶質記録マークが結晶スペース内に列状に形成され、列状マークのそれぞれが結晶スペース以下の幅を有し、トラック幅が動作波長と対物レンズの開口数で決まるレーザスポット径よりも狭いことも判明している。

【0429】前記したI S O M (International Symposium on Optical Memory) '98, Technical Digest, pp. 144-145 (T h - N - O 5) に開示される片面二層相変化記録媒体に本実施形態を適用した場合には、第2記録層部のみへの適用が効果的で第1記録層部は従来通り初期結晶化工程を経ることになるが、本実施形態はそれに限定されず、例えば第1記録層部に透過率の高いL t o H構造の媒体を使用した場合には、第1記録層部も初期状態を非晶質状態とすることができ、又、第1記録層部に高透過率のL t o H構造、第2記録層部に高反射率のH t o L構造を使用する場合には、第1記録層部のみ初期状態を非晶質状態とし、第2記録層部は従来通り初期結晶化工程を経るという製造方法を適用することができる。

【0430】いずれの態様においても、単にL t o H構造の記録層部のアドレス信号、サーボ信号の安定性を確保するだけではなく、第1及び第2の記録層部のうち1つだけがL t o Hの場合には初期結晶化工程が従来の片面単層ディスクと同等になり、第1及び第2の記録層部が共にL t o Hの場合には従来以上に製造工程が簡略化されて生産性の向上ひいては製造コスト低減に繋がる。

【0431】また本実施形態によるアズデボの非晶質状態を有する記録層は、特にL t o H構造の記録層に有効ではあるが、H t o L構造の記録層に適用することも可能である。

【0432】続いて本実施形態の相変化記録媒体の製造方法、製造装置について説明する。本実施形態の製造方法は、相変化記録媒体の初期結晶化工程に特徴を有して

75

いる。特にHt o L構造の場合、初期結晶化工程を行うとアドレス部、データ部の初期状態の反射率が高くサーボの安定性が良好になるという利点を有している。

【0433】まず第1基板上に第1記録層部を堆積し、これとは別に第2基板上に第2記録層部を堆積する。これらの第1及び第2基板をそれぞれ本実施形態の製造装置内の第1及び第2保持部に保持する。

【0434】初期結晶化を行うための製造装置には保持部の他に、初期結晶化用光ビームを照射する照射部と、第1記録層部を通過した初期結晶化用光ビームを第2記録層部に集光照射する光学系とを有している。照射部から照射された光ビームは第1記録層部に最初に入射して第1記録層部を初期結晶化するが、ビームの一部は第1記録層部を通過して発散する。この発散したビームを光学系によって再度集光し、この集光したビームを第2記録層部に照射することにより第2記録層部を第1記録層部とほぼ同時に初期結晶化する。

【0435】初期結晶化が終了した後、第1及び第2記録層部を堆積した側の第1及び第2基板を分離層を介して貼り合わせることにより相変化記録媒体が完成する。

【0436】このような初期結晶化工程を採用することにより、初期結晶化工程が1回で済むため製造工程が簡略化されて生産性が損なわれない。

【0437】尚、本実施形態の製造方法、製造装置はHt o L構造のみならずLt o H構造にも適用可能である。

【0438】以下、図面を参照して本実施形態の実施例を説明する。

【0439】(第1、第2の実施例) 図31、図32はそれぞれ本実施形態の第1、第2の実施例に係る相変化記録媒体としての相変化光ディスクの2つの例を示す概略断面図である。図31、2を通じて同等の機能を有する部分は同一の符号で示してある。

【0440】図31、図32において記録再生用の光ビームは図の下側から照射される。図31、図32において701は第1記録層部、702は第2記録層部、731は第1基板、732は第2基板、704は第1及び第2記録層部を分離する分離層であり、共通である。

【0441】図31と図32では第1記録層部701の膜構造と第2の記録層部702の膜構造が異なる。

【0442】図31においては第1記録層部701を構成する膜は光ビーム入射側から第1下側干渉層711、第1記録層712、上側干渉層713、第2の記録層部702を構成する膜は光ビーム入射側から半透明層721、第2下側干渉層722、第2記録層723、第2上側干渉層724、反射層725である。

【0443】一方、図32では第1記録層部701を構成する膜は下側干渉層714・下側干渉層715・下側干渉層716の3層で構成される第1下側干渉層、第1記録層717、第1上側干渉層718、第2記録層部7

76

02を構成する膜は第2下側干渉層726、第2記録層727、第2上側干渉層728、反射層729である。

【0444】図31のディスクでは、第1記録層部701はHt o L構造、第2記録層部702はLt o H構造となっており、図32のディスクでは第1記録層部701はLt o H構造、第2記録層部702はHt o L構造である。

【0445】図31、図32のディスクは例えば以下の手順で作成した。

【0446】トラッキンググループとプリピットヘッダ一部を有する例えば0.58mm厚のポリカーボネイトを用いた第1基板731と、例えば0.6mm厚のポリカーボネイトを用いた第2基板732は通常の光ディスク基板製造プロセスに従って得ることができる。

【0447】第1基板731上への膜の形成は例えば以下の手順に従って実施する。

【0448】図31のディスクにおいては、第1基板731をマグネトロンスパッタリング装置の基板ホルダに装着し真空排気後、ZnS-SiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタ源に装着するスパッタ室内で、例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気中でターゲットをスパッタして、第1下側干渉層711を例えば80nmの平均膜厚で形成する。続いて、GeSbTeターゲットを装着するスパッタ室で例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気中でターゲットをスパッタして、平均膜厚7nmの第1記録層712を形成、次に再度ZnS-SiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタ源に装着するスパッタ室内で、例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気中でターゲットをスパッタして平均膜厚30nmの第1上側干渉層713を形成してスパッタリング装置から取り出す。

【0449】続いて第2基板732をスパッタリング装置に装着し、例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気中で平均膜厚10nmのAuを用いた反射層25を形成、続いて例えば0.1PaのArガスプラズマ雰囲気中で平均膜厚25nmのZnS-SiO<sub>2</sub>を用いた第2上側干渉層724、続いて例えば4PaのKrガスプラズマ雰囲気中で平均膜厚12nmのGeSbTeを用いた記録層723、続いて例えば0.1PaのArガスプラズマ雰囲気中で平均膜厚85nmのZnS-SiO<sub>2</sub>を用いた第2下側干渉層722を形成、最後に例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気中で平均膜厚8nmのAuを用いた半透明層721を形成してスパッタリング装置から取出す。

【0450】このようにして各膜を形成した第1及び第2基板731、732の第1記録層部1、第2記録層部702を形成した側を透明接着シートもしくはUV硬化型接着層を用いて40μmのスペーシングで貼り合せて分離層704を形成し、第1の実施例に係る図31のディスクを得た。

【0451】図32のディスクは例えば以下の手順で作



77

成した。

【0452】第1基板731をマグネトロンスパッタリング装置の基板ホルダーに装着し真空排気後、ZnS-SiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタ源に装着するスパッタ室内で、例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気でターゲットをスパッタして、下側干渉層714を例えば60nmの平均膜厚に形成する。続いて、SiO<sub>2</sub>ターゲットを装着するスパッタ室で例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気でターゲットをスパッタして、平均膜厚100nmの下側干渉層715を形成、次に再度ZnS-SiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタ源に装着するスパッタ室内で、例えば0.1PaのArガスプラズマ雰囲気でターゲットをスパッタして平均膜厚60nmの下側干渉層716を形成する。これにより下側干渉層714・下側干渉層715・下側干渉層716からなる第1下側干渉層が作製される。続いて、GeSbTeターゲットを装着するスパッタ室内で、例えば8PaのKrガスプラズマ雰囲気でターゲットをスパッタして、平均膜厚8nmの第2記録層717を形成、次にZnS-SiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタ源に装着するスパッタ室内で、例えば0.1PaのArガスプラズマ雰囲気でターゲットをスパッタして平均膜厚40nmの第1上側干渉層718を形成して取り出す。

【0453】第2基板732上には、例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気で平均膜厚10nmのAlを用いた反射層729を形成、続いて例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気で膜厚25nmのZnS-SiO<sub>2</sub>第2上側干渉層728、続いて例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気で平均膜厚12nmのGeSbTeを用いた第2記録層727、続いて例えば0.4PaのArガスプラズマ雰囲気で平均膜厚85nmのZnS-SiO<sub>2</sub>を用いた第2下側干渉層722を形成してスパッタリング装置から取出す。

【0454】このようにして各膜を形成した基板731、732の第1記録層部1、第2記録層部2を形成した側を透明接着シートもしくはUV硬化型接着層を用いて、40μmのスペーシングで貼り合せて分離層704を形成し、第2の実施例に係る図32のディスクを得た。

【0455】(第1、第2の実施例のプロセス) 上記した成膜プロセスの中で特徴的なプロセスはLtOH構造部の記録層と記録層を挟む上下の干渉層の成膜プロセスである。上記したような記録層の重希ガス高圧スパッタと、上下干渉層の低圧スパッタは記録膜の初期状態をアズデポの非晶質状態に保ちながら、初回からの記録特性を確保する上で重要である。これらの成膜プロセスは、基本的にはスパッタ粒子が基板面で冷却する際の冷却速度の制御を特徴とする。

【0456】以下、アズデポの非晶質状態に対して初期化工程なしに記録を行うための手法について、基本的な

78

考え方を説明する。この非晶質状態とは実質的に非晶質な状態であって、光学的に見て非晶質と言える状態をいう。これは例えば、記録媒体の特性として重要な光反射率が結晶スペースの反射率よりも非晶質記録マークの反射率に近い状態を指す。

【0457】相変化記録に使用される記録層は通常スパッタリング法で成膜され、成膜直後には非晶質状態にある。スパッタリング法は高エネルギーのArイオン衝撃により、ターゲットのターゲット面からスパッタ放出された気相のスパッタ粒子がランダムに基板面上に到着し、液相のランダムな状態表面をマイグレートした後に膜という固相状態に移転して所定の膜を作成する技術である。

【0458】スパッタ粒子が気相から固相へ転移する速度は通常 $10^{12} \text{ K/sec}$ 程度である。すなわち数eV(数万K)のランダムな状態から室温の固相に変化するに要する時間は10ナノ秒程度であり、融点から結晶化温度の間の温度帯を通過するに要する時間である結晶化保持時間は高々1ナノ秒程度と推定される。

【0459】一方でGeSbTe, InSbTe系記録膜の結晶化時間は数10ナノ秒であり、膜が結晶化する条件は膜の結晶化時間が結晶化保持時間よりも短いことであるので、スパッタ成膜直後の記録層は非晶質状態になる。

【0460】この成膜直後の非晶質状態は光記録で形成される非晶質状態とは通常は異なる。何故ならば光記録時の冷却速度は、線速、ディスクの層構造にも依存するが、典型的には $10^{10} \text{ K/sec}$ 程度とスパッタ成膜過程のそれよりも二桁程度遅いためである。スパッタ成膜直後の非晶質状態が光記録で形成される非晶質状態と同質であれば、初期結晶化工程を経ずに記録再生動作が可能であるが、実際には冷却速度の差に起因してスパッタ成膜直後の非晶質状態は光記録で形成される非晶質状態とは異なるために、 $R_c > R_a$ のディスクでも $R_c < R_a$ のディスクでも初期結晶化工程を経ないと1回目からは記録が困難となってしまう。

【0461】第1、第2実施例の $R_c < R_a$ 、すなわちLtOHのディスクを具備する相変化記録媒体を形成する方法は、この初期結晶化工程を経ずとも1回目から記録できる方法である。

【0462】この方法を実現するための具体的手段は、スパッタプロセスにおけるスパッタ粒子の冷却速度を低下させて、スパッタ直後の非晶質状態を光記録で形成される非晶質状態に近づけることである。あるいは、スパッタ成膜直後の記録層に圧縮性応力を付与して記録層が結晶化しやすい状態にすることであり、又はこれらの組合せである。

【0463】スパッタ直後の非晶質状態を光記録で形成される非晶質状態に近づけるためには、基板面上に入射するスパッタ粒子のエネルギーを低下させる、表面マイグ

レーションの時間を長くする等の方法を用いることができる。

【0464】本発明者の研究によれば、熔融状態からの冷却速度の違いはランダムネスに反映される。すなわち冷却速度が速いほどランダムネスは高くなって完全な非晶質状態に近くなるが、冷却速度が遅い場合には、巨視的にはランダムであるが微視的には近距離秩序を有する微細結晶核が点在する構造をとる。すなわち光記録時で形成される非晶質状態は冷却速度が遅いため、このような微細結晶構造を有する。アズデポの非晶質状態においても、このような微細結晶構造を形成、すなわち光記録で形成される非晶質記録マークと実質的に同一のランダムネスを形成することができれば、1回目から記録を行うことが可能となる。これは、微細結晶核が結晶成長の種として機能するため、結晶成長の種を有していない純粋な非晶質状態とは異なって十分に結晶化が進行するからである。

【0465】尚、「実質的に同一のランダムネス」とは、結晶性、結晶構造を評価する通常のX線回折によっては特に有意な結晶ピークが検出されない程度のランダムネスを呈し、かつ高分解能の透過型電子顕微鏡によって原子レベルの微細構造を観察した際に、数nm未満、典型的には0.5~4nm程度の大きさの規則的な原子配列を呈する微細結晶核のサイズ分布が±50%程度の範囲内で一致していることを意味している。ここで、サイズ分布とは平均粒径、粒径分散によって表されるものである。また「粒径」とは、1個の結晶の最長径と最短径との平均を意味している。

【0466】微細結晶核の分布を調べる方法としては、例えばディスクの記録層部をディスク面から無作為にサンプリングし、数μm角程度の領域を高分解能の電子顕微鏡で観察する方法が採用される。

【0467】また「近距離秩序」とは、規則的な原子配列が数nm未満の領域、典型的には0.5~4nm程度の領域に存在する原子配列の秩序性を意味している。

【0468】さて、このようなランダムネスを形成する方法として1番目に挙げられるのは、基板に入射するスパッタ粒子のエネルギーを低下させる方法である。これには複数の方法があり、以下にそれぞれについて説明する。

【0469】まず最初の方法は、スパッタリングによって基板上に記録層を堆積する際に、ターゲットに印加する電圧 $V_{dc}$ とターゲット構成元素のスパッタ閾値電圧 $V_{th}$ との関係が $V_{th} < V_{dc} \leq 1.0 V_{th}$ の条件を満たすようにする方法である。この条件を満たすことにより、アズデポの非晶質状態でも微細結晶構造が形成される。

【0470】この点に関しては、前述した第5実施形態に関して詳述したのでここでは詳しい説明は省略する。

【0471】2番目の方法を次に述べる。基板上に記録

層を堆積している間または基板上に記録層を堆積した後に、基板の温度を熱変形温度未満としつつ記録膜を室温よりも高い温度に昇温することにより、表面マイグレーション時間が長くなり記録膜中に微細結晶核が生成する。

【0472】この点に関しては、前述した第6実施形態において詳述した通りである。

【0473】(第1、第2の実施例の評価)図31、図32に戻って説明を続ける。図31、図32に示した相変化光ディスクを、LtoH構造の部分はアズデポの非晶質状態のまま、HtoL構造の部分は通常の初期結晶化工程を施した後、光ディスクテスターを用いて評価した。評価条件はレーザ波長650nm、対物レンズのNA:0.6、線速度:8.2m/s、最短ビット長は0.31μm/bitであり、トラックピッチは上述した通り0.6μmである。

【0474】結果は、図31、図32のディスク共に、二つの記録層部からの未記録状態での反射率は10%前後の値を示し、現行のDVD-RAMの規格に比較すればやや暗いが、再生信号を若干高めに設定するなどすれば、実用上十分なアドレス信号品質、サーボ信号品質が得られた。又、オーバーライト記録後のジッタ値は、図31、図32のディスクの二つの記録層部共に、10%前後の良好な値を示した。

【0475】(第1、第2の実施例の比較例)比較のため、図31、図32のLtoH部の形成を通常のスパッタプロセスで形成した媒体を用意して、上記したと同様の評価を試みたところ、両媒体共LtoH部からは10%程度の高い反射率が得られたものの、初回から数10回のオーバーライトジッタは15%以上と実用外の値に留まった。通常のスパッタプロセスで形成した記録層はランダム性が高く近距離秩序を有する微細結晶核がないため、結晶スペースの形成が困難で初回から数10回のオーバーライト記録を行った程度では有意なジッタ特性が得られないものと考えられる。又、さらなる比較として、上記した通常のスパッタプロセスで形成したLtoH部を初期結晶化した所、初期反射率が2~3%程度と極端に低い値となり、アドレス信号品質、サーボの安定性が大幅に損ねた。

【0476】(第1、第2の実施例の変形例)第1、第2の実施例のスパッタプロセスにしたがって形成したLtoHの記録層部を有する相変化光ディスクの、簡単でかつ製造コスト低減効果の大きい変形例は、図31、図32のLtoHの記録層部を2層積層する構造である。すなわち、第1、第2実施例のスパッタプロセスに従って第1、第2記録層共に作成し、初期結晶化工程を経ずにアズデポの非晶質状態から両層とも記録すれば最も好ましい態様となる。

【0477】第1、第2記録層部共にLtoHの記録層部を有するディスクは、例えば図31、2のLtoHの

81

記録層部を組合せれば実現可能である。この場合には第1、第2記録層部を成膜した後に、両記録層部とも初期結晶化工程を施すことなく、実動作に供することが出来る。

【0478】試作した両記録層部ともL t o Hの記録層部を有するディスクは、レーザ波長650nm、対物レンズのNA: 0.6、線速度: 8.2m/s、最短ビット長: 0.31 $\mu$ m/bitで評価した。トラックピッチは前記と同様に0.6 $\mu$ mである。結果は、二つの記録層部からの未記録状態での反射率は10%前後の値を示し、現行のDVD-RAMの規格に比較すればやや暗いが、再生信号を若干高めに設定するなどすれば、実用上十分なアドレス信号品質、サーボ信号品質が得られた。又、オーバライト記録後のジッタ値は、二つの記録層部共に、10%前後の良好な値を示した。

【0479】(第3の実施例)本実施形態の第3の実施例について説明する。この実施例は、第1、第2記録層部共にH t o L構造の記録層部を有する相変化光ディスクの初期結晶化方法と初期結晶化を行う製造装置に関するものである。手法的には上述の実施例と異なるが、アドレス信号、サーボ信号の安定性を向上させる点、製造工程の煩雑化を回避して製造コストを低減する上では同等の効果が得られる。

【0480】図33は本実施形態の第3の実施例に係る相変化光ディスクを初期結晶化するために試作した、初期結晶化を行う製造装置の概略断面図である。

【0481】図33において、701は第1基板731上に堆積された第1記録層部、702は第2基板732上に堆積された第2記録層部、705は第1、第2基板を保持する第1、第2保持部として機能しディスクを回転させるためのスピンドルモータ、706はスピンドルモータ705のモータ軸、707は初期結晶化用光ビームを照射するための光照射部、708は光学系としての収束レンズである。光照射部707は一般的に初期化装置と呼ばれる。また第1、第2保持部は別々に設けても良い。

【0482】第1記録層部701、第2記録層部702にはH t o L構造が用いられるのが好ましく、例えば、第1記録層部701には、図31の第1記録層部701、第2記録層部702には図32の第2記録層部702を用いる事ができる。第1基板731、第2基板732は第1、第2の実施例と同様のものを用いることができる。

【0483】図33の装置を用いて以下の手順でディスクを製造することが可能である。まず、通常のスパッタリングプロセスで作成した第1記録層部1を有する第1基板731、同じく通常のスパッタリングプロセスで作成した第2記録層部702を有する第2基板732を図33の装置のスピンドルモータ705の軸706に同軸状に取付ける。

82

【0484】次に、スピンドルモータ705を駆動して例えば、第1、第2基板731、732を2m/s程度の線速度で回転し、また光照射部707を駆動してディスク半径方向に長い初期結晶化用光ビームを第1記録層部701に照射する。照射ビームの50%程度は第1記録層部701を通過して発散する。この発散ビームは従来の初期結晶化工程では利用されていなかったが、本実施例では、第1記録層部701を通過して発散したビームを第1、第2基板731、732の間に配した収束レンズ708によって再度集光し第2記録層部702に照射する。

【0485】初期結晶化用光ビームはディスク半径方向に数100 $\mu$ m、ディスク周方向に数 $\mu$ m程度の長円形のブロードビームなので、単板の第1、第2基板731、732に反りがあっても、第1記録層部701、第2記録層部702共に、十分に高い初期結晶化エネルギーを与えることが可能である。

【0486】また収束レンズ708の焦点距離は、第1基板731と第2基板732との間隔の約1/2に設定される。レンズの形状は一般的な点对称形の凸レンズ形状でも良いが、初期結晶化用光ビームの長軸方向の曲率が短軸方向の曲率よりも小さく設定された薄錐形形状にするのが、第1記録層部701上でのビームプロファイルと第2記録層部702上でのビームプロファイルを一致させる上で好ましい。

【0487】また、必要に応じて、ボイスコイルモータなどを用いて、収束レンズ707を上下方向に駆動させても良い。

【0488】このようにして両記録層部を同じ光ビームでほぼ同時に初期結晶化した後に、先述したような通常の貼り合せ工程で貼り合せれば、本実施例に係るディスクが完成する。ディスク面の反射率、記録特性は前述の第1、第2の実施例におけるH t o Lの記録層部と同等であることはいうまでもない。

【0489】(第3の実施例の変形例)両記録層部をほぼ同時に初期結晶化するもう1つの方法は、装置に焦点位置の異なる二つの光ヘッドを設けて光照射部とする方法である。1つ目のヘッドからの初期結晶化用光ビームは第1記録層部を照射して初期結晶化し、二つ目のヘッドからの初期結晶化用光ビームは第2記録層部を照射して初期結晶化するようにすれば良い。

【0490】以上、具体例を参照しつつ本実施形態の実施例について説明した。しかし本実施形態はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0491】例えば上述の具体例では記録層としてGeSbTeを例に挙げて説明したが、本実施形態ではGeSbTeの他、InSbTe、AgInSbTe、GeTeSe、SnSeTe、GeSeSn、InSeTl等を用いても良い。またこれらの材料にCo、Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Nb、Ta、V、W、Ti、C

r, Zr等を少なくとも1種以上微量添加しても記録層として良好な特性が得られる。さらに窒素などの還元性ガスを微量添加してもよい。

【0492】第1記録層の平均膜厚 $t_1$ は必要最低限の光吸収と第2記録層以降への光透過量確保のためにも5nm以上20nm以下であることが望ましい。また同様の効果を保つために第2記録層以降の平均膜厚 $t_n$ は $t_n \geq t_{n-1}$ の関係を満足することが望ましい。

【0493】また分離層としては、光ビームのエネルギー損失を最小限にすることを考えると、消衰係数 $k$ が光源波長に対して0.1以下である透明材料を用いることが望ましい。このような材料としては紫外線(UV)硬化樹脂の他、例えばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネイトなどの樹脂材料、あるいは、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CoO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, AgO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiON, SiAlON等の窒化物、MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>等の弗化物が適している。記録層を光ビームの焦点深度以上に分離するため、分離層の平均膜厚は10μm以上が必要となる。よってこのような厚膜作製において有利な塗布型の樹脂材料がより好ましい。これらの材料は必要に応じて混合物として、あるいは積層させて用いることができる。また余り厚すぎると透過量や2層以上の記録層に対する焦点深度の観点から望ましくないため50μm以下が好ましい。

【0494】また半透明層としてAg, Cu, Siや誘電体母材中に金属微粒子を分散した構造の膜等を用いても良い。その平均膜厚は、例えば650nmの動作波長に対して、Ag, Cuについては上述したAu同様に3~20nm、より好ましくは5~15nmとするのが良く、Siの場合には10~80nm、より好ましくは30~60nmとするのが良い。誘電体中に金属微粒子を分散した構造の膜の場合には、膜中の金属微粒子の体積含有率を $q$ として、 $0.25 \leq q \leq 0.75$ の範囲において $(5 \sim 20)/q$ (nm)に設定することが好ましい。これらの平均膜厚を採用することにより、第2記録層部の光利用効率を向上させることができ、第1記録層部を透過した低強度光によっても高感度に記録が可能となる。また第2記録層部における結晶スペースの光吸収係数と非晶質記録マークの光吸収係数の比率を1以上1.5以下に設計できるので、オーバーライトジッタの低減にも効果的であり、かつ第2記録層部の反射率を高く設定できるので、第1記録層部を透過した光の第2記録層部における反射光量が大きくなるという点でも好ましい。

【0495】反射層としては、例えばAlTi, TiN, AlMo, AlCu, Ag, Cu, Pt, Pd, Ir等を用いることもできる。反射層の平均膜厚は20~200nmの範囲であることが、反射率確保と冷却速度

確保の観点から好ましい。

【0496】干渉層は記録層へ効率よく光を吸収させるために、消衰係数 $k$ が0.5以下であることが好ましい。干渉層としてはZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuO, TaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN及びこれらの複合物等も用いることができる。透過量を確保するためには干渉層の平均膜厚が300nm以下であることが望ましい。

【0497】また以上の実施例では相変化光ディスクを例に挙げて説明したが、本実施形態は相変化光ディスクに限定されるものではなく、光記録カード、光磁気テープ等の各種の相変化記録媒体に適用可能である。

【0498】以上詳述したように本実施形態によれば、良好なアドレス信号、サーボ信号の再生ができる相変化記録媒体と、初期結晶化工程が煩雑化して生産性を損ねるという課題を解決できる相変化記録媒体の製造方法、製造装置を提供することが可能となる。

【0499】

【発明の効果】本発明によれば、上述した各構成により、相変化記録媒体の記録転送速度を向上させ、媒体の製造コストを低減し、媒体の構造の選択の自由度を飛躍的に拡げて特に $R_c < R_a$ 構造の媒体を実現し、さらに記憶容量を増大することができる。

【0500】さらに具体的には、記録層の結晶化に要する時間を短縮し、データ転送速度を向上し、アズデポ非晶質に高速結晶化性能を付与することにより、初期結晶化工程を無くして製造コストを低減することができ、さらに、 $R_c < R_a$ の媒体をアズデポの非晶質状態から使用可能として、媒体の構造の選択範囲を広げ、片面2層媒体の反射率を向上させて記憶容量の増加を実現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)~(c)は、本実施形態による相変化記録媒体の記録層の微細構造を従来の相変化記録媒体と比較しつつ表した模式図である。すなわち、図1

(a)は、本実施形態の記録層の微細構造、図1(b)は、従来技術により作成した記録層のアズデポ状態の微細構造、図1(c)は、本実施形態及び従来技術により作成した記録層に光記録を行うことにより形成した結晶部の微細構造を各々表す模式図である。

【図2】図2は本発明の相変化記録媒体の断面構成図である。

【図3】OW繰返し回数とCNR(carrier to noise ratio)の関係について、本発明に従って形成したアズデポの相変化媒体と、従来技術に従って形成したアズデポ(初期結晶化していない部分)の相変化媒体を対象に調べた測定結果を表すグラフ図である。

【図4】本発明の光ディスクのマーク間部分の記録層のTEM像の一例を表す概略図である。

85

【図5】本発明の光ディスクのマーク間部分において20nmよりも大きい結晶粒の結晶粒径の分布を表すグラフ図である。

【図6】本発明の光ディスクの微細な結晶粒の粒径分布を表すグラフ図である。

【図7】本発明の第1実施例に係る相変化光記録媒体の概念断面図である。

【図8】比較例において、個々の結晶粒径を測定し、出現頻度をプロットしたグラフ図である。

【図9】第3実施形態の実施例にかかる相変化光ディスクを表す概略断面図である。

【図10】第3実施形態の実施に使用したスパッタリング装置の要部概略構成図である。

【図11】記録層に含有されるKr量と3Tジッタ特性との関係を示すグラフ図である。

【図12】第3実施形態の第2実施例の光ディスクの概略構成を表す断面図である。

【図13】第2実施例の光ディスクの初期記録後のパターンを表す概略図であり、

【図14】第2実施例の光ディスクの100回目のオーバーライト時(OW100)のパターンを表す概略図である。

【図15】第4実施形態の実施例にかかる相変化記録媒体の断面構造を例示する概念図である。

【図16】第4実施形態の実施例にかかる相変化記録媒体の断面構造を例示する概念図である。

【図17】記録媒体の平面構成の一例を表す概念図である。

【図18】熱伝導率( $\kappa$ )の測定値と、図15の構造のディスクサンプルを用いて測定したDC消去率との関係を表すグラフ図である。

【図19】無初期化・初回記録の3T-CNRと熱伝導率 $\kappa$ との関係を示すグラフ図である。

【図20】GeSbTe系3元合金系における結晶化時間の分布を例示したグラフ図である。

【図21】GeSbTe系3元合金系における結晶化温度の分布を例示したグラフ図である。

【図22】Ag-In-Sb-Te系4元合金における望ましい組成範囲を表すグラフ図である。

【図23】第5実施形態の実施に使用したマグネトロンスパッタリング装置の構成を表す概念図である。

【図24】第5実施形態の実施例において試作した記録媒体の断面構造を表す概念図である。

【図25】Vdc/Vthと無初期化初回記録特性及び成膜速度の関係を表すグラフ図である。

【図26】第5実施形態の実施例において作成した相変化記録媒体の断面構造を例示する概念図である。

【図27】第6実施形態において用いる相変化記録膜の形成装置の構成を例示する概念図である。

【図28】ディスク評価結果を表すグラフ図である。

86

【図29】ランプ光を吸収しない基板ホルダを例示する概念図である。

【図30】CNRとノイズレベルの評価結果を表すグラフ図である。

【図31】第7実施形態の第1の実施例に係る相変化光ディスクの概略断面図。

【図32】第7実施形態の第2の実施例に係る相変化光ディスクの概略断面図。

【図33】第7実施形態の第3の実施例に係る相変化光ディスクを初期結晶化するための製造装置の概略断面図。

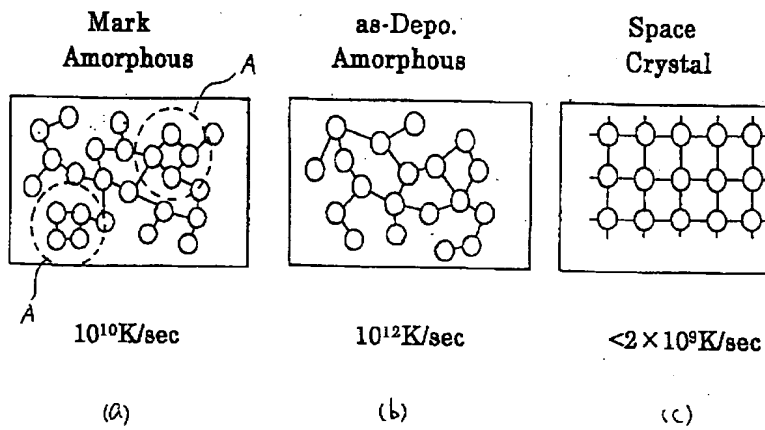
#### 【符号の説明】

101、201、321、406、506	基板
102、322、402、562	半透明層
103、202、323、403、563	下側干渉層
104、203、324、404、564	記録層
105、204、325、405、565	上側干渉層
106、205、326、406、566	反射膜
311	スパッタ室
312	ディスク基板
313	スパッタリングターゲット
314	スパッタリング源
315	スパッタ電源
316	ガス導入系
317	排気系
318	基板表面マイグレーション制御系
501	成膜容器
502	スパッタ源
521	スパッタリングターゲット
522	ターゲットハウジング
523	マグネット
503	スパッタ電源
531	直流遮断容量
532	RF(13.56MHz)電源
504	Vdcモニタ系
541	Vdcモニタ
542	高周波高耐圧プローブとオシロスコープ
505	基板ホルダ
506	光ディスク基板
507	スパッタガス供給系
508	排気系
509	プラズマプローブ
510	プローブ回路
511	マグネトロンプラズマ
512	誘導結合コイル
601	成膜容器
602	基板ホルダ
603	抵抗加熱ヒータ
604	ヒータ電源
605	光ディスク基板

87

- 606 相変化記録膜
- 607 スパッタ源
- 608 GeSbTeターゲット
- 609 スパッタ電源
- 610 ガス供給系
- 611 排気系
- 612 基板加熱用赤外線ランプ
- 621 SUS製の構造部材
- 622 透明部材

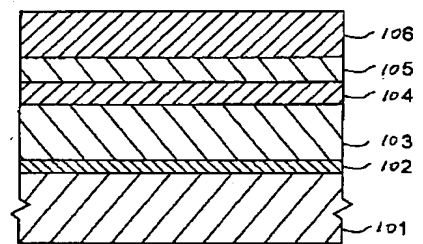
【図1】



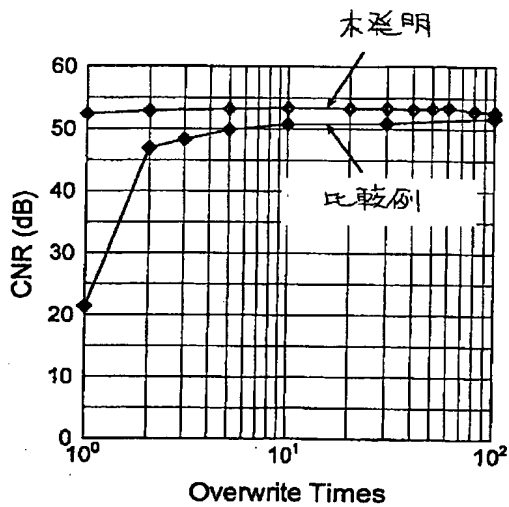
88

- 623 空隙
- 605 ディスク基板
- 606 膜
- 701 第1記録層部
- 702 第2記録層部
- 705 スピンドルモータ
- 706 モータ軸
- 707 光照射部
- 708 光学系としての収束レンズ

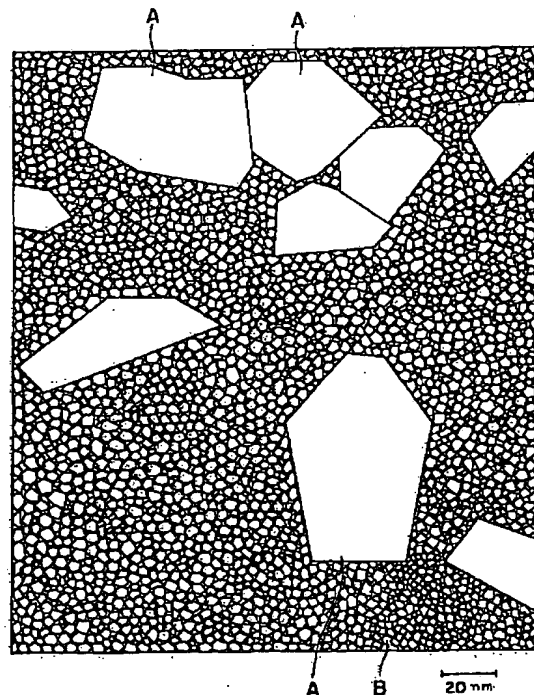
【図2】



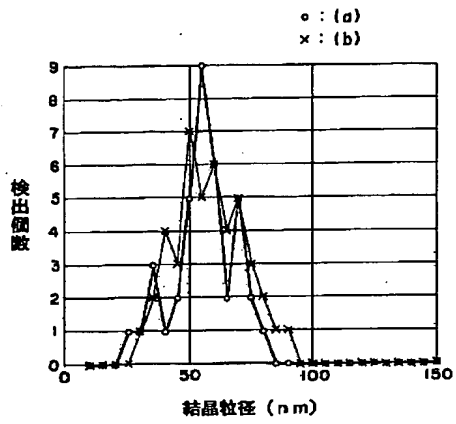
【図3】



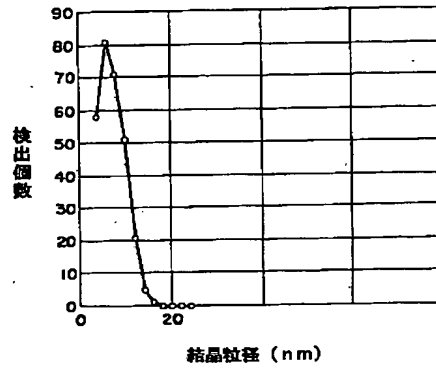
【図4】



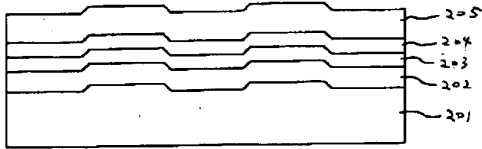
【図 5】



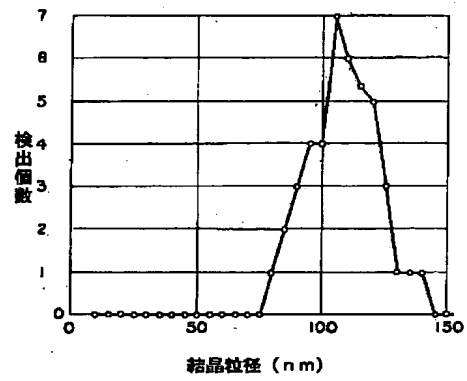
【図 6】



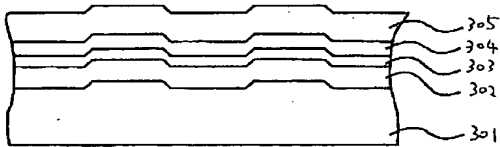
【図 7】



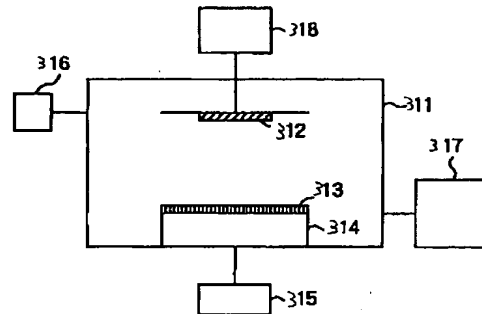
【図 8】



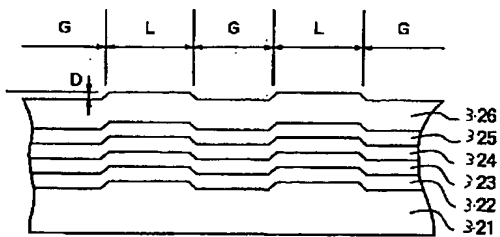
【図 9】



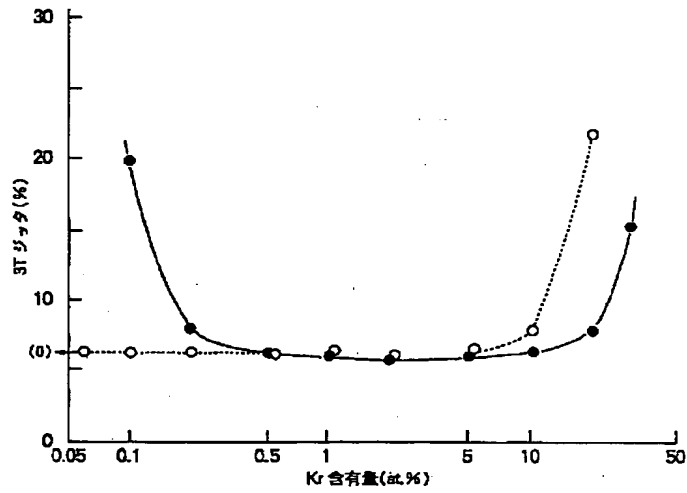
【図 10】



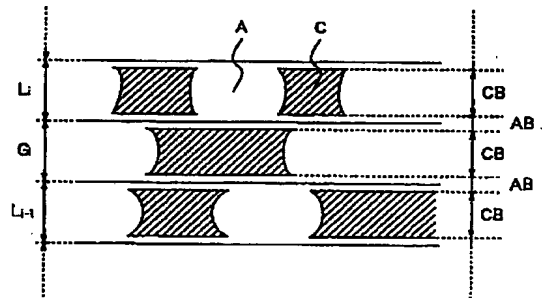
【図 12】



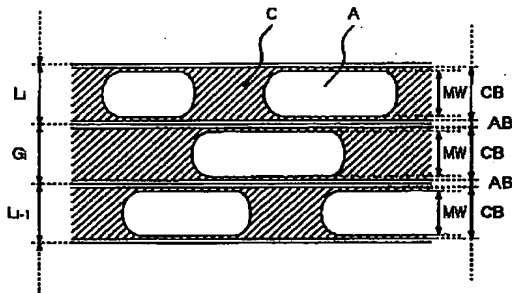
【図11】



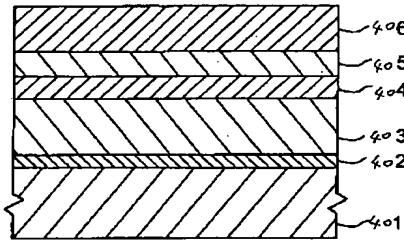
【図13】



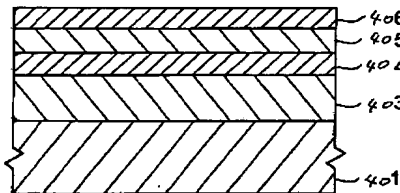
【図14】



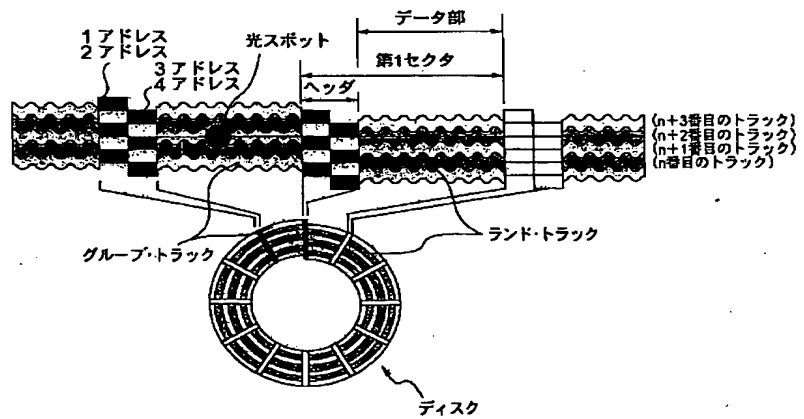
【図15】



【図16】

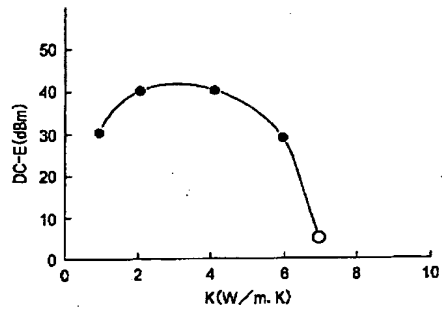


【図17】

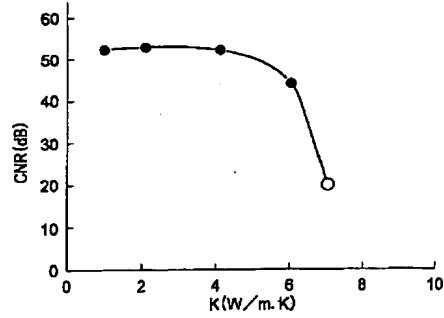




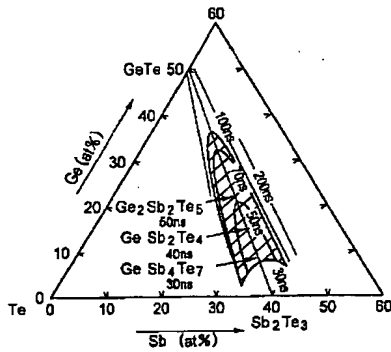
【図 18】



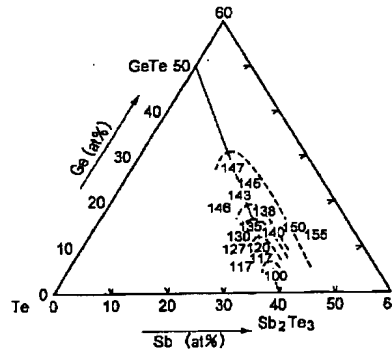
【図 19】



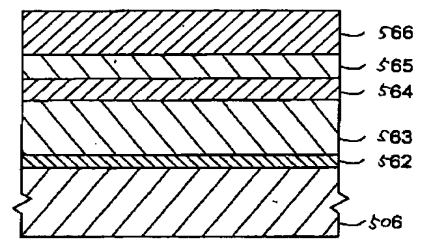
【図 20】



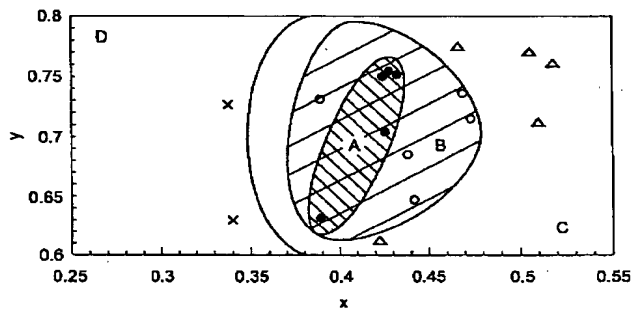
【図 21】



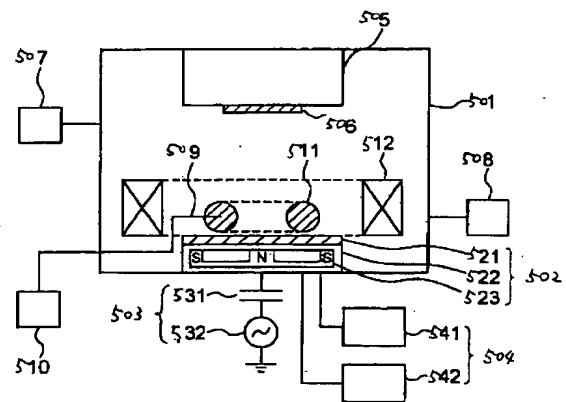
【図 24】



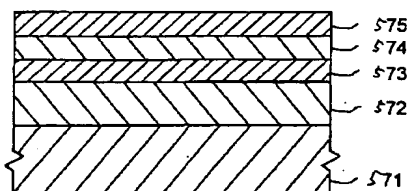
【図 22】



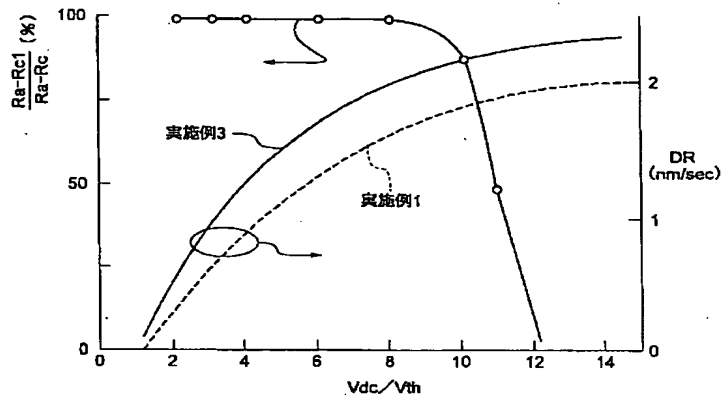
【図 23】



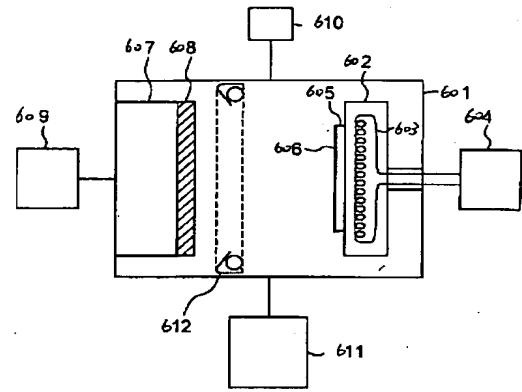
【図 26】



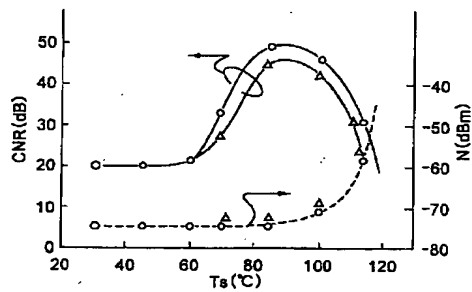
【図25】



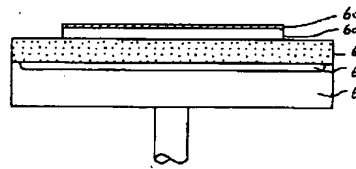
【図27】



【図28】

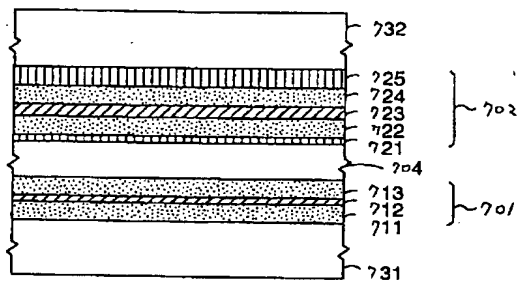
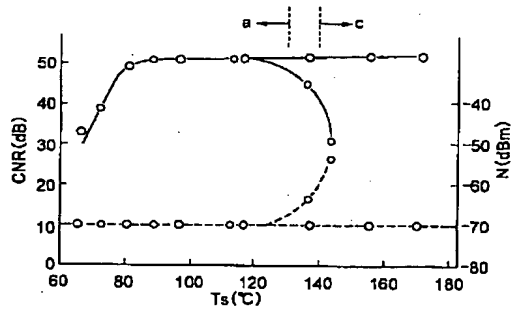


【図29】

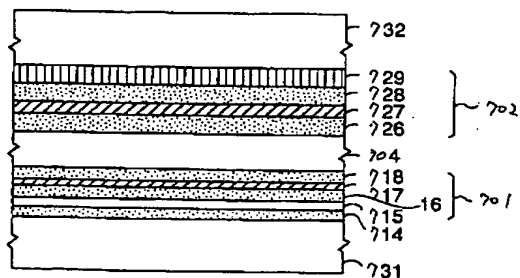


【図31】

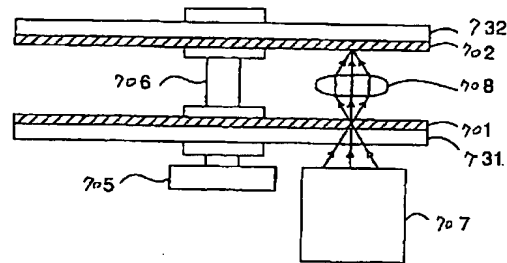
【図30】



【図32】



【図 33】



【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 7 月 15 日 (1999. 7. 15)

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

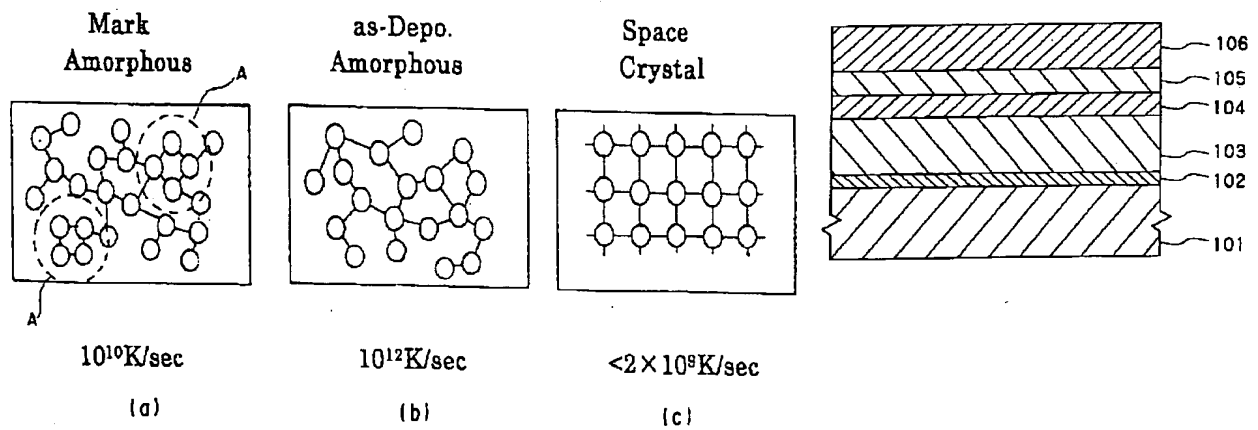
【手続補正 1】

【補正対象書類名】図面

【図 1】

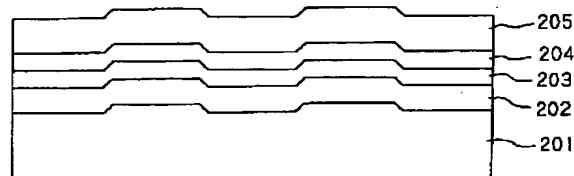
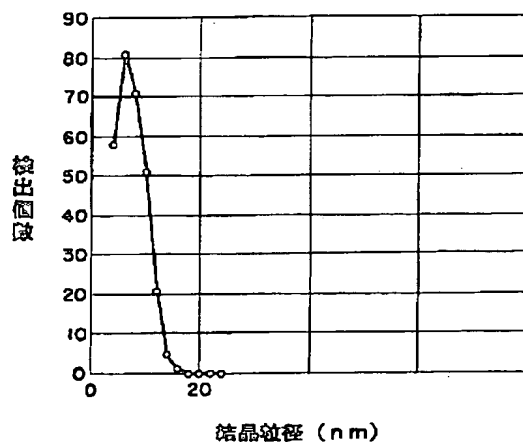
20

【図 2】

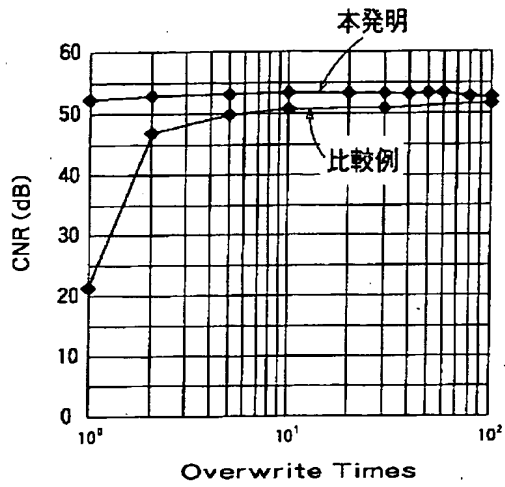


【図 6】

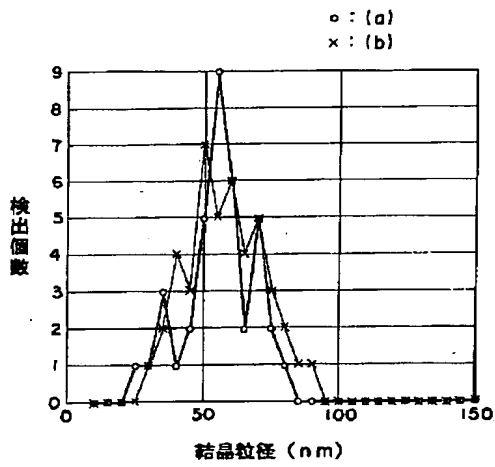
【図 7】



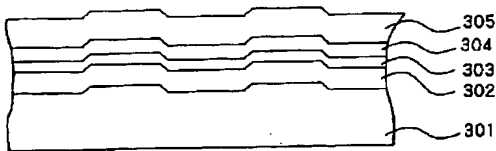
【図 3】



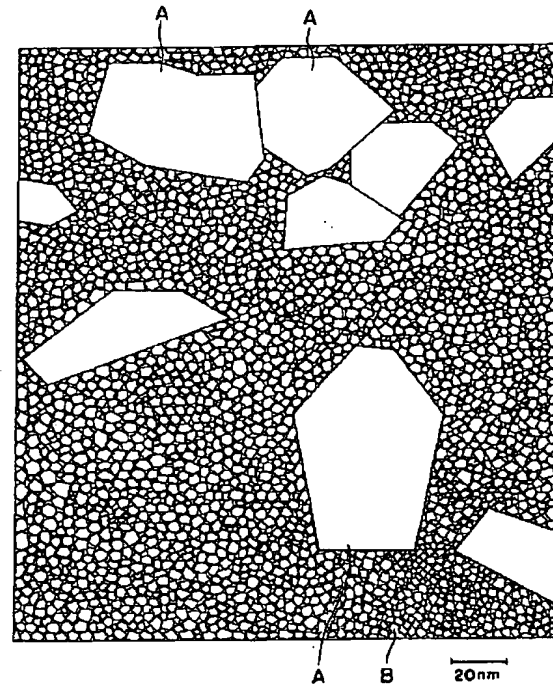
【図 5】



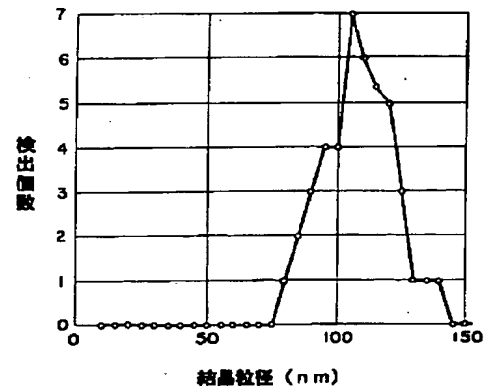
【図 9】



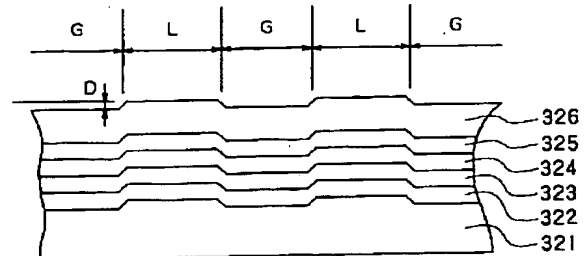
【図 4】



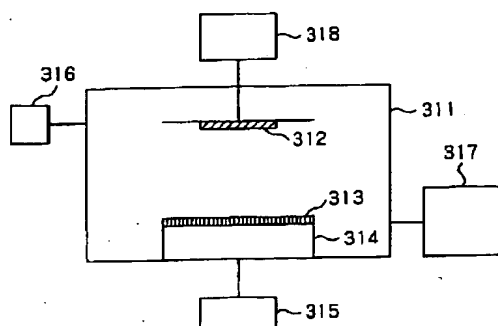
【図 8】



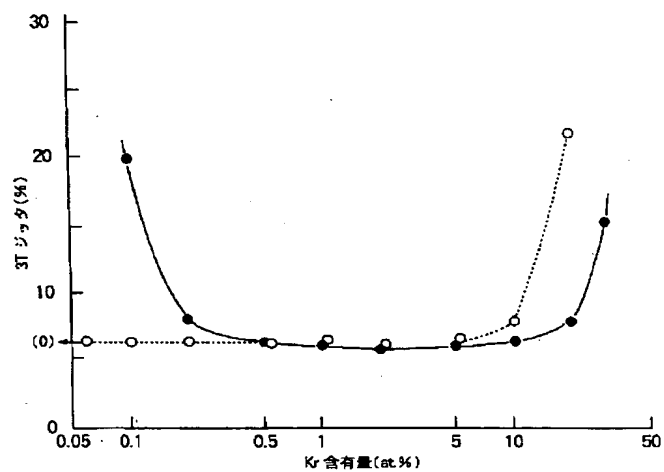
【図 12】



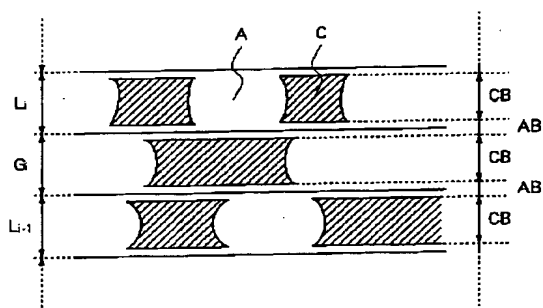
【図10】



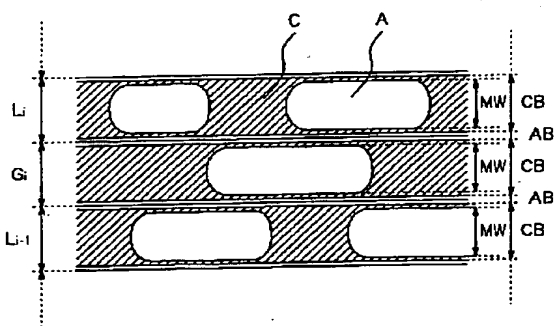
【図11】



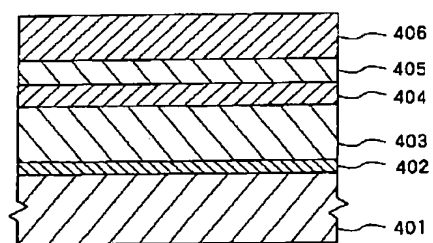
【図13】



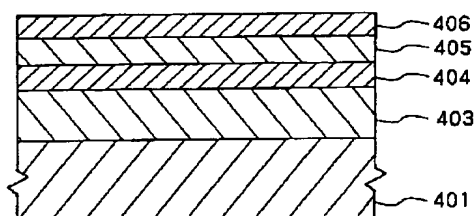
【図14】



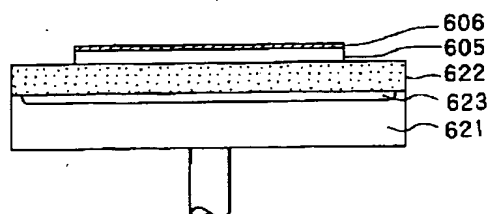
【図15】



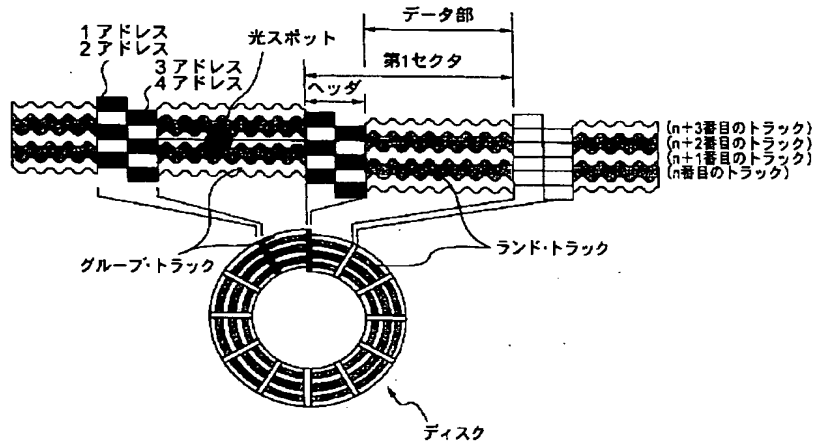
【図16】



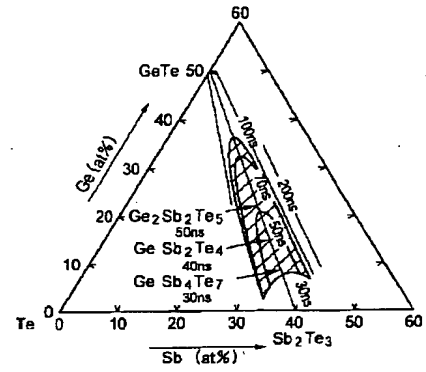
【図29】



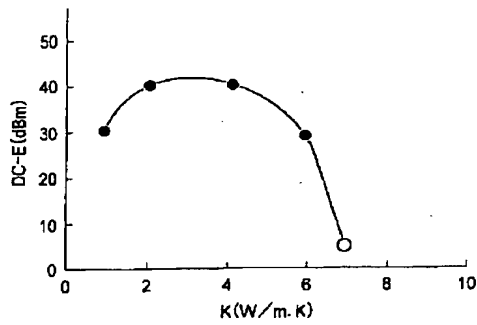
【図 17】



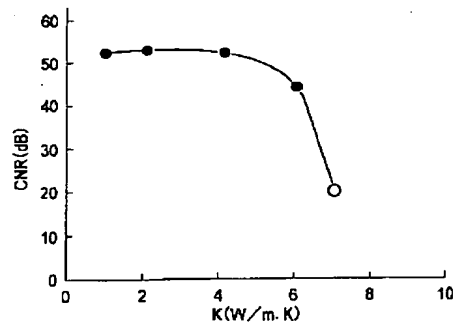
【図 20】



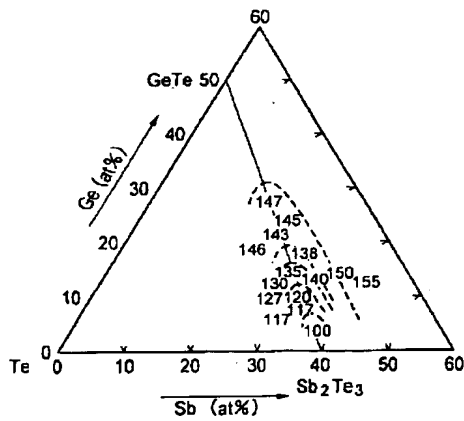
【図 18】



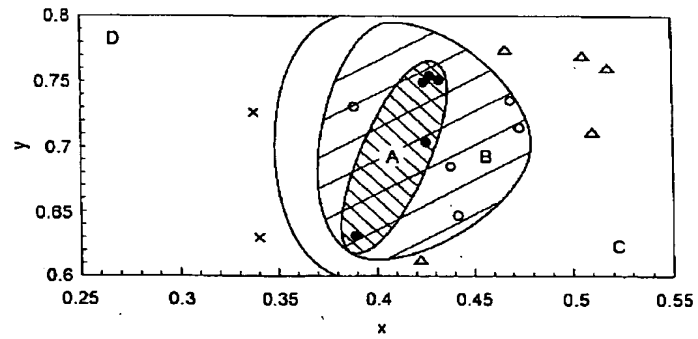
【図 19】



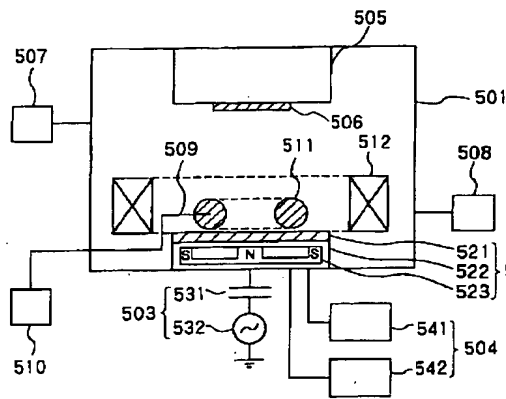
【図 21】



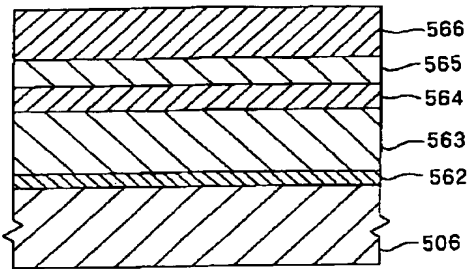
【図 22】



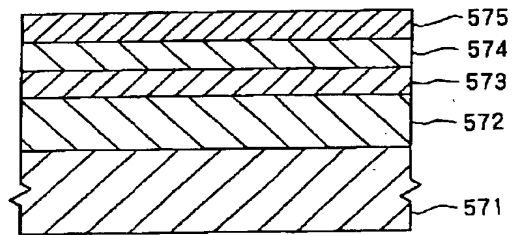
【図 23】



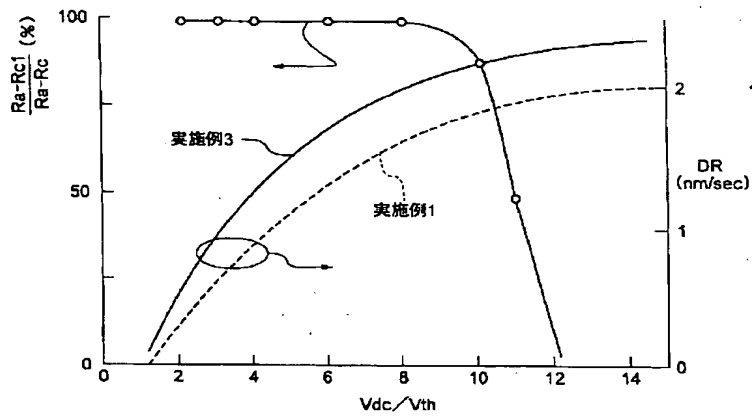
【図 24】



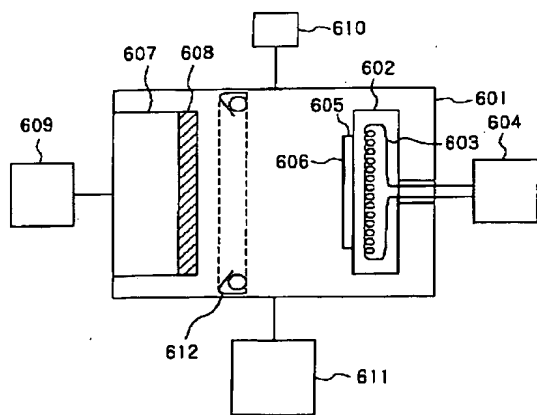
【図 26】



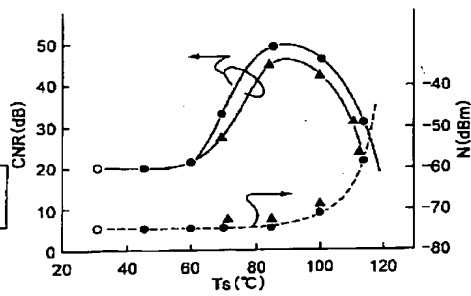
【図 25】



【図 27】

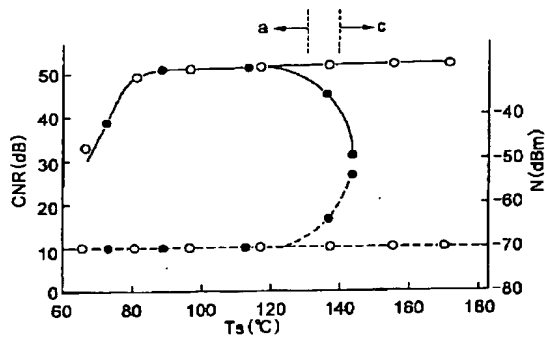


【図 28】

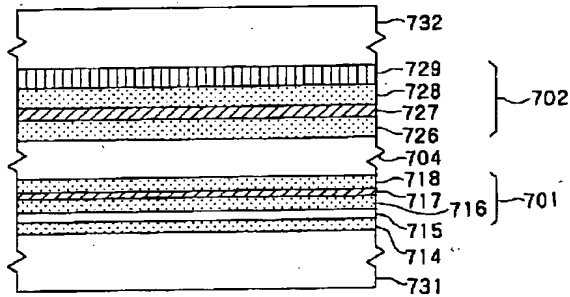


107

【図30】

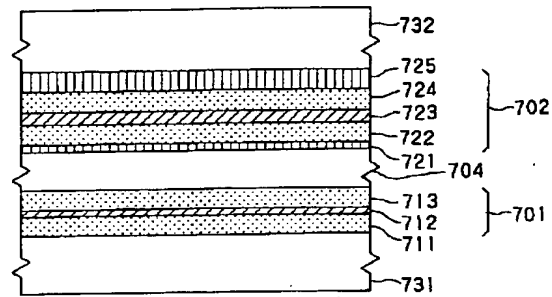


【図32】

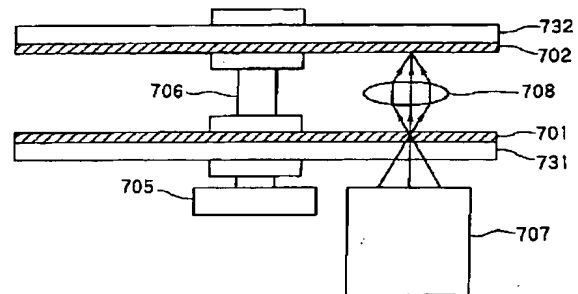


108

【図31】



【図33】



フロントページの続き

(72)発明者 柚 須 圭一郎  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
 社東芝研究開発センター内  
 (72)発明者 永 瀬 俊 彦  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
 社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中 村 直 正  
 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会  
 社東芝柳町工場内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA23 EA32 EA33  
 FA01 FB05 FB09 FB12 FB17  
 FB21 FB28 FB30 GA03 GA04  
 5D029 JA01 JB35 JC12  
 5D121 AA01 EE03 EE28 GG07 GG26